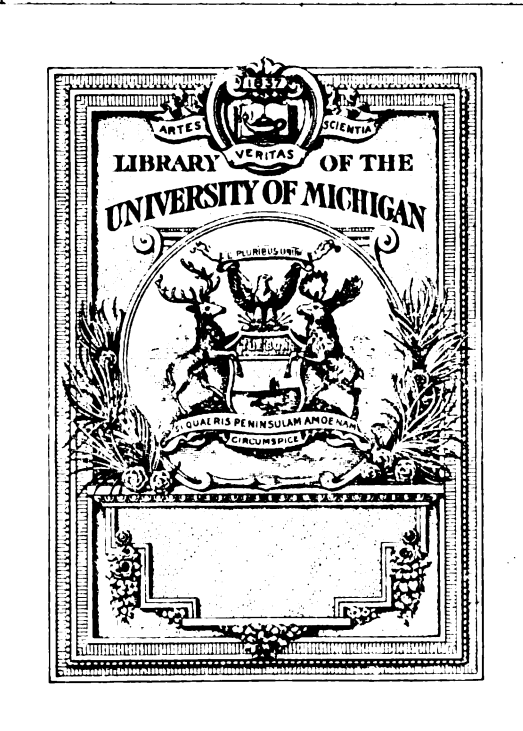



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

CHEMIE

Physik und Krystallkunde

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1892

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1900

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

W. Bein, A. Bornträger, O. T. Christensen, W. Fahrion, O. Fromme, O. Hell, C. Laar, E. Ludwig, M. Roloff, H. Salkowski, A. Smita, W. Suida, A. Weltner, H. Weyer

herausgegeben von

F. Fittica

Für 1892

Zweiter Theil

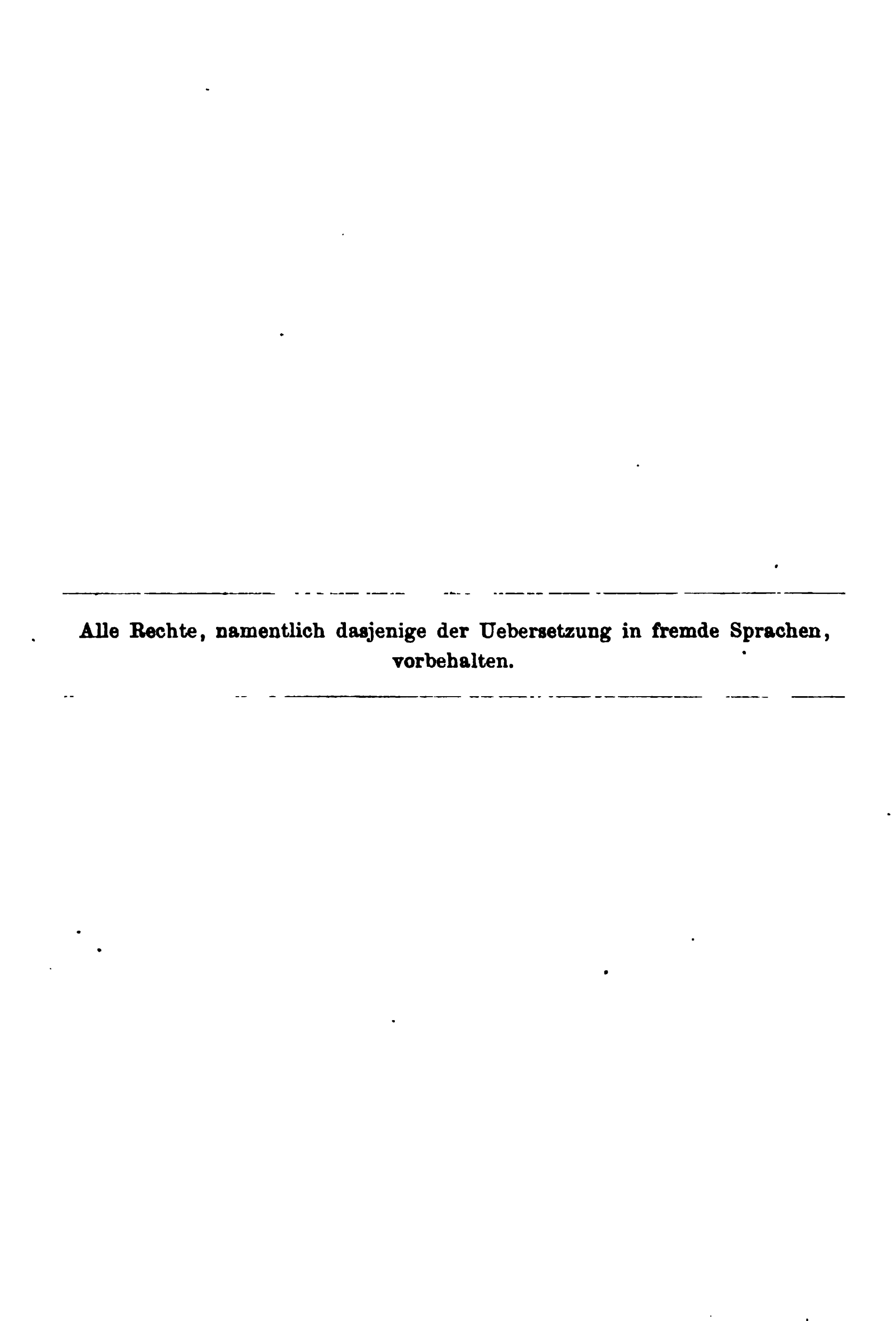
Organische Chemie von „Säuren der aromatischen Reihe" bis Schluss, analytische Chemie und technische Chemie

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1900



Für den vorliegenden zweiten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Fortsetzung der organischen Chemie von Dr. Weltner (Säuren der aromatischen Reihe, Sulfosäuren, Organometallverbindungen), Dr. Laar (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweißkörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Weltner (Gährung, Fäulniß und Fermente).

Die analytische Chemie von Prof. Bornträger.

Die technische Chemie von Prof. Suida.

Im Jahre 1892 ist der Elektrotechniker W. v. Siemens (geb. 13. December 1816, gest. 7. December), sowie folgende Chemiker aus der Reihe der Lebenden ausgeschieden:

A. J. Bernays (geb. 1823, gest. 5. Januar 1892), G. B. Brunner (geb. 1835, gest. 28. Mai 1892), W. Dittmar (geb. 1833, gest. 9. Februar 1892), Dubois (geb. 1846, gest. 5. Januar 1892), G. Finolls (geb. 1815, gest. 26. Juli 1892), A. Freund (gest. 23. Februar 1892), J. Freydl (geb. 1864, gest. 18. October 1892), Luigi Guerri (geb. Juni 1823, gest. 15. December 1892), C. Heisch (geb. 2. August 1820, gest. 2. Januar 1892), A. W. v. Hofmann (geb. 8. April 1818, gest. 5. Mai 1892), T. St. Hunt (geb. 5. September 1826, gest. 12. Februar 1892),

H. Kopp (geb. 30. October 1817, gest. 20. Februar 1892), G. A. Th. Kühn (geb. 20. Januar 1840, gest. 2. April 1892), G. D. Longstaff (geb. 31. März 1799, gest. 23. September 1892), G. H. Makins (gest. 12. April 1892), C. Nentwich von Cserkut (geb. 1811, gest. 3. August 1892), Th. Redwood (geb. 2. März 1806, gest. 5. März 1892), C. Schorlemmer (geb. 30. September 1834, gest. 27. Juni 1892), H. Schulze (geb. 1853, gest. 24. November 1892), A. N. Tate (geb. 24. Februar 1837, gest. 23. Juli 1892), Ch. Thompson (geb. 1861, gest. 8. October 1892), Ch. M. Tidy (gest. 15. März 1892), E. Wroblewsky (geb. 1848, gest. 3. Februar 1892).

F. Fittica.

Inhaltsverzeichnifs.

Organische Chemie (Fortsetzung).

Säuren der aromatischen Reihe:

Organometallverbindungen:

Organische Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen:

Alkaloïde, Bitterstoffe; Kohlenhydrate, Glycoside:

Siehe S. 2379 und S. 2447.

Eiweifskörper:

Pflanzenchemie:

Gährung, Fäulnifs und Fermente:

a) Gährung und Fäulnifs.

b) *Bitterstoffe.*

Kohlenhydrate; Glycoside:

a) *Kohlenhydrate.*

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen:

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen:

Metalloïde; Oxyde; Säuren; Salze:

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Oele; Fette; Harze; Gummi; Theerproducte:

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei (Farbstoffe):

Photographie:

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Accad. dei Lincei Rend. bedeutet: Atti della reale Accademia dei Lincei; Rendiconti publicati per cura dei Segretari. — Roma.

Am. Acad. Proc. bedeutet: Proceedings of the American Academy of arts and sciences.

Am. Chem. J. „ American Chemical Journal: edited with the aid of Chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore.

Ann. Chem. Pharm. „ Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg.

Ann. Chem. „ Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von H. Kopp, A. W. v. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg.

Ann. chim. farm. „ Annali di Chimica e di Farmacologia. Direttori P. Albertoni e J. Guareschi. — Milano.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Boussingault, Berthelot, Pasteur, Friedel, Becquerel, Mascart. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, publiées sous l'autorisation du ministre des travaux publics. — Paris.

Ann. Phys. „ Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. v. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.

Ann. Phys. Beibl. „ Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben unter Mitwirkung befreundeter Physiker von G. und E. Wiedemann. — Leipzig.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et rédigées par le Secrétaire de la Société. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Schmidt und H. Beckurts. — Berlin.

Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, troisième période. — Genève.

Belg. Acad. Bull.	bedeutet:	Bulletin de l'académie Royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. — Bruxelles.
Ber.	„	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Berl. Akad. Ber.	„	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.
Biederm. Centr.	„	Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie und rationellen Landwirthschafts-Betrieb. Referirendes Organ für naturwissenschaftliche Forschungen in ihrer Anwendung auf die Landwirthschaft. Fortgesetzt unter der Redaction von Prof. Dr. Moritz Fleischer. — Leipzig.
Bull. soc. chim.	„	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procès-verbal des séances, les mémoires présentés à la société, l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger, la revue des brevets etc.; par MM. P. Adam, G. de Becchi, de Clermont, Fauconnier, Fernbach, Friedel, Grimaux, Rocques, G. Salet, Schützenberger, Th. Schneider, C. Vincent, E. Willm. Secrétaire de la rédaction: M. Hanriot. — Paris.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Chem. News	„	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. Soc. Ind. J.	„	The Journal of the society of chemical Industry. Editor: Watson Smith. — Manchester.
Chem. Soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Chemikerzeit.	„	Chemiker-Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure. Mit dem Supplement: Chemisches Repertorium. Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause. — Cöthen.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman und F. Fischer; jetzt unter Mitwirkung von C. Engler von A. Hollenberg und H. Kast. — Stuttgart.
Gazz. chim. ital.	„	Gazzetta chimica italiana. — Palermo.
JB. f.	„	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von W. Bein, A. Bornträger, O. T. Christensen, C. Fromme,

C. Hell, C. Laar, E. Ludwig, M. Roloff, H. Salkowski, K. Scheid, A. Smita, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner, H. Weyer, herausgegeben von F. Fittica. — Braunschweig.

J. pr. Chem. bedeutet: Journal für praktische Chemie, herausgegeben von E. v. Meyer. — Leipzig.

Landw. Jahrb. „ Landwirthschaftliche Jahrbücher; Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirthschaft und Archiv des königl. preufsischen Landes-Oekonomie-Collegiums. Herausgegeben von H. Thiel. — Berlin.

Landw. Vers.-Stat. „ Die landwirthschaftlichen Versuchs - Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.

Leipz. naturf. Ges. Ber. „ Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.

Lond. R. Soc. Proc. „ Proceedings of the Royal Society of London.

Monatsh. Chem. „ Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. — Wien.

Monit. scientif. „ Le moniteur scientifique du Docteur Quesneville. Recueil mensuel; directeurs: P. Schützenberger et G. Quesneville; Secrétaire de la Rédaction: Léon Schützenberger. — Paris.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Pétersbourg.

N. Y. Acad. Ann. „ Annals of the New York Academy of Sciences. — New York.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Sir W. Thomson, G. F. Fitzgerald and W. Francis. — London.

Rec. Trav. chim. Pays-Bas bedeutet: Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas par MM. W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans jr. — Leiden.

Rep. Br. Assoc. bedeutet: Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceutischen Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von Alex. Jürgens.

Sill. Am. J. „ The American Journal of Science. Editors: J. D. and E. S. Dana. — Newhaven.

Staz. sperim. agrar., ital. bedeutet: Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Organo delle stazioni agrarie e dei Laboratorii di Chimica agraria del Regno, publicato sotto gli auspici del Ministero di Agricoltura; diretto dal Prof. Ing. Mario Zeccini. — Roma.

Wien. Akad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Akademie der Wissenschaften zu Wien.

Wien. technol. Mitth. „ Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien; Fachschrift für die chemische Seite der Textilindustrie. Redigirt von F. W. Exner. — Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. und H. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. angew. Chem. „ Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie; herausgegeben von Ferdinand Fischer. — Berlin.

Zeitschr. anorg. Chem. „ Zeitschrift für anorganische Chemie; unter Mitwirkung von M. Berthelot, C. W. Blomstrand, B. Brauner, F. W. Clarke, A. Classen, P. T. Cleve, J. P. Cooke, A. Cossa, W. Crookes, A. Ditte, C. Friedheim, W. Gibbs, W. Hempel, S. M. Joergensen, K. Kraut, G. Lunge, J. W. Mallet, F. Mauro, D. Mendelejeff, V. Meyer, L. Mond, L. F. Nilson, A. Piccini, H. E. Roscoe, K. Seubert, W. Spring, T. E. Thorpe, Cl. Winkler und anderen Fachgenossen; herausgegeben von Gerhard Krüss. — München.

Zeitschr. Kryst. „ Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.

Zeitschr. physiol. Chem. „ Zeitschrift für physiologische Chemie; herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz.
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresberichte bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte:*

Aluminium	Al=27,02	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Antimon	Sb=120 [1])	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79,4
Arsen	As=75	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Baryum	Ba=137,1	Kupfer	Cu=63,5	Silicium	Si=28
Beryllium	Be=9,1 [2])	Lanthan	La=138,22 [4])	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=207	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87,6
Bor	Bo=11	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Brom	Br=80	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Cadmium	Cd=112	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Calcium	Ca=40	Nickel	Ni=59	Thulium	Tm=170,7
Cer	Ce=92	Niob	Nb=94	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Osmium	Os=199	Uran	Ur=240
Chrom	Cr=52	Palladium	Pd=106	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=142,124 [3])	Phosphor	P=31	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Platin	Pt=197	Wismuth	Bi=208,6 [6])
Erbium	Er=166	Quecksilber	Hg=200	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Rhodium	Rh=104	Ytterbium	Yb=173
Gallium	Gl=70	Rubidium	Rb=85,4	Yttrium	Y=91
Gold	Au=197	Ruthenium	Ru=104	Zink	Zn=65
Indium	In=113,4	Sauerstoff	O=16	Zinn	Sn=118
Iridium	Ir=198	Scandium	Sc=43,980 [5])	Zirkonium	Zr=90
Jod	J=127				

[1]) Bongartz, JB. f. 1883, 34 f. — [2]) Nilson und Pettersson, JB. f. 1884, 61 f.; auch Humpidge, Lond. R. Soc. Proc. 38, 188 (1885). — [3]) P. T. Clève, JB. f. 1883, 36 f. — [4]) P. T. Clève, JB. f. 1883, 36 f. — [5]) JB. f. 1881, 7. — [6]) Marignac, JB. f. 1883, 39.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scala.

Für die Bezeichnung der **Mafse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesrathes durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den früher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmafse.

Kilometer	km	Centimeter	cm
Meter	m	Millimeter	mm.

B. Flächenmafse.

Quadratkilometer	qkm	Quadratmeter	qm
Hectar	ha	Quadratcentimeter	qcm
Ar	a	Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermafse.

Cubikmeter	cbm	Cubikcentimeter	ccm
Hectoliter	hl	Cubikmillimeter	cmm.
Liter	l		

D. Gewichte.

Tonne	t	*Gramm*	g
Kilogramm	kg	Milligramm	mg.

E. Sonstige Mafseinheiten.

Meterkilogramm	mkg	Procent	Proc.
Atmosphäre	atm.	Promille	Prom.
Calorie oder Wärmeeinheit	cal.		

Berichtigungen.

Im JB. f. 1881.

S. 116 Z. 5 v. o. statt Bejaung lies Bejahung.

Im JB. f. 1884.

S. 296 Anm. [2]) statt 296 lies 276.
S. 2036 Z. 18 v. o. statt kg lies km.
S. 2053 rechts Z. 12 v. o. statt Monochloracetat lies Monochloracetal.
S. 2098 links Z. 6 v. u. statt 1389 lies 1589.

Im Generalregister 1877 bis 1886.

S. 332 links Z. 2 v. o. statt **80** lies **81**.

Im JB. f. 1887.

S. 2823 rechts Z. 27 v. o. statt 1787 lies 1987.

Im JB. f. 1890.

S. 795 Z. 1 v. u. statt J. A. Eykman lies J. F. Eykman und Anm. [2]) statt 1880 lies 1890.
S. 1456 Z. 4 v. o. statt Boeddinghous lies Boeddinghaus.

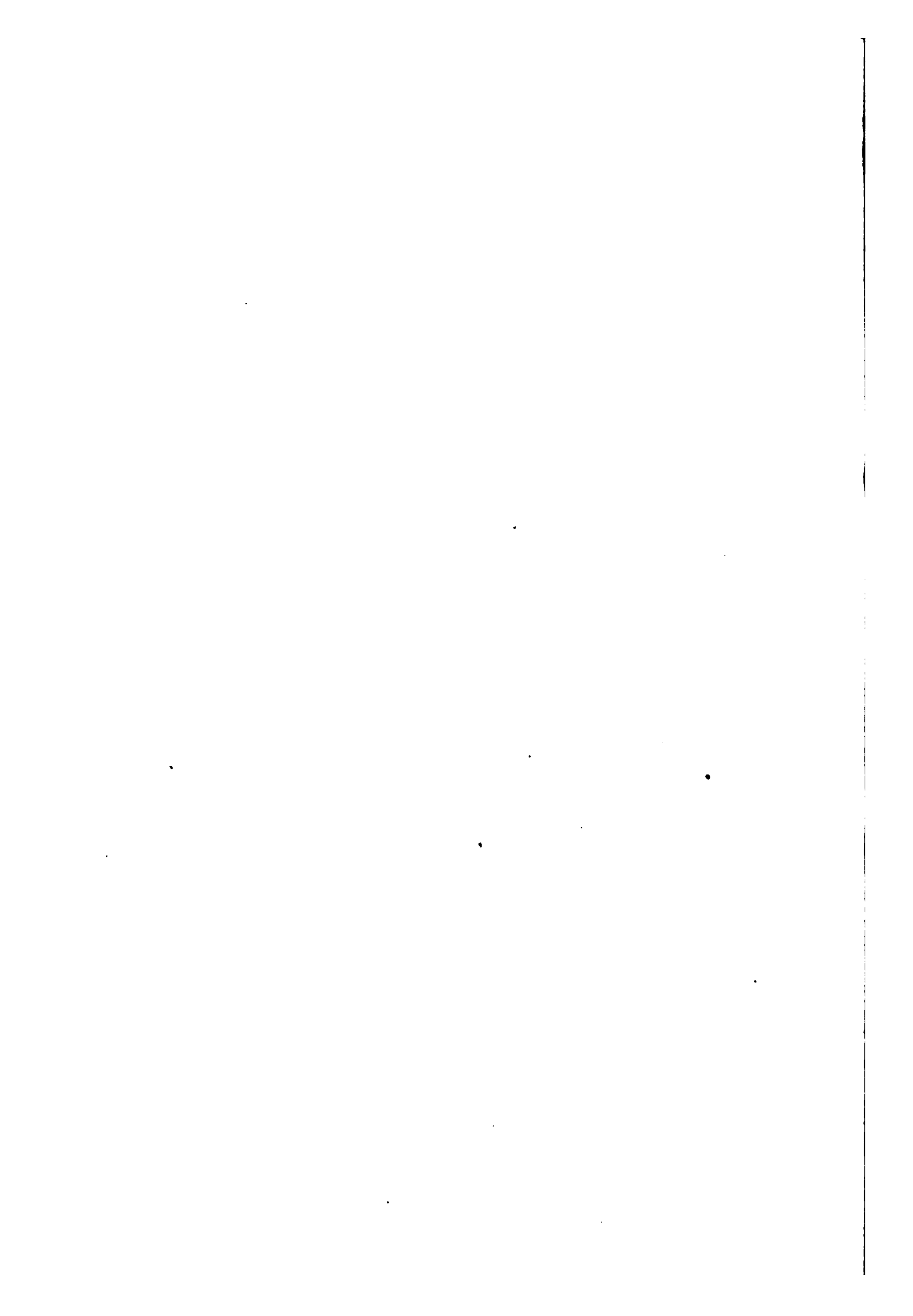
Im JB. f. 1891.

S. 3151 links Z. 10 v. o. statt sulfid lies sulfit.

Im JB. f. 1892.

S. 21 Anm. [2]) statt daselbst lies Zeitschr. phys. Chem.
S. 34 Z. 9. v. o. statt dor lies der.
S. 52 Z. 3 v. u. statt *Lösangen* lies *Lösungen*.
S. 56 Z. 12 v. u. statt *Resolsäure* lies *Rosolsäure*.
S. 100 Z. 7 v. o. statt *Racicals* lies *Radicals*.
S. 166 Z. 12 v. u. statt *Diehtebestimmung* lies *Dichtebestimmung*.
S. 205 Z. 18 v. o. statt *Doppelsatzes* lies *Doppelsalzes*.
S. 255 Z. 17 v. o. statt M. J. Hamburger lies H. J. Hamburger.
S. 306 Z. 7 v. u. statt Longuinine lies Louguinine.

S. 461 Z. 2 v. u. statt *Stainsalz* lies *Steinsalz*.
S. 481 Z. 12 v. o. statt *Fardenzerstreuung* lies *Farbenzerstreuung*.
S. 545 Z. 10 v. o. statt $Cu_3(CO_4)_2$ lies $Cu_3(PO_4)_2$.
S. 605 Z. 7 v. u. statt *Krystalle* lies *Nitrate*.
S. 740 Z. 8 v. o. statt $3\,CoSO_4 . 2\,(NH_3)_2SO_4$ lies $3\,CoSO_4 . 2\,(NH_4)_2SO_4$.
S. 881 Z. 11 v. u. statt C_6H_5–NH–CO–NHC_6H_4Br lies N–CO–C_6H_4Br.
S. 902 Z. 6 v. u. statt $C_6H_5NC(OH)_2]C(OH)(OC_2H_5)$ lies $[C_6H_5NC(OH)]_2$ $C(OH)(OC_2H_5)$.
S. 955 Z. 6 v. u. statt *Dimethylphenylthiosemicarbazid* lies *Diphenylmethylthiosemicarbazid*.
S. 961 Marginaltitel statt Solfoharnstoffe lies Sulfoharnstoffe.
S. 1038 Z. 11 v. o. statt Aethylenbildung lies Aethylenbindung und Z. 6 v. u. statt Aethylenverbindung lies Aethylenbindung.
S. 1574 Z. 12 v. u. statt Diamidotolylketon lies Diamidoditolylketon.
S. 1708 Marginaltitel statt activen lies inactiven.
S. 1727 Z. 2 v. u. statt *Formylacetessigester* lies *Formylessigester*.
S. 1734 Z. 7 v. o. statt *Acetcarbintricarbonsäure-Aethyläthers* lies *Acetcarbintricarbonsäure-Aethyläther*.
S. 1785 Marginaltitel statt Dioxybernsteinsäure- lies Dioxobernsteinsäure-.
S. 1860 Z. 14 v. o. statt 1000 lies 10 000.
S. 1887 Z. 5 v. o. statt *Áethyi-α-naphtylamin* lies *Aethyl-α-naphtylamin*.
S. 1902 Z. 1 v. u. statt $C_{36}H_{16}(CH_3CO)_2N_4O_6$ lies $C_{36}H_{26}(CH_3CO)_2N_4O_6$.
S. 2053 Z. 9 v. u. statt $CH_2Cl . SO_2C_7H_7$ lies CH_2Cl–$SO_2C_7H_7$.
S. 2121 Anm. [4]) statt 2223 lies 2222.
S. 2137 Z. 10 v. u. statt *Spyrogira* lies *Spirogyra*.
S. 2157 Z. 19 v. o. statt α-, β-, γ-Ampelochromsäure lies α-, β-, γ-Ampelochroïnsäure.
S. 2160 Z. 13 v. o. statt *Chloresterol* lies *Cholesterol*.
S. 2195 Z. 2 v. u. statt kommenden lies kommende.
S. 2228 Z. 15 v. o. statt Obermeyer lies Obermayer.
S. 2274 Z. 10 v. u. statt Baumetz lies Beaumetz und Anm. [2]) statt 2191 lies 2190.
S. 2447 Anm. [1]) ist das Komma hinter Uebereinstimmung zu streichen.
S. 2454 Z. 17 v. o. statt längerem lies längeren.
S. 2468 Z. 8 v. o. statt $[\alpha]_J$ lies $[\alpha]_g$.
S. 2481 Z. 18 und 19 v. o. ist das Komma zu streichen.
S. 2757 Z. 18 v. o. statt Sachse lies Sachsse.
S. 3008 links Z. 24 v. u. statt Stoane lies Sloane.



Säuren der aromatischen Reihe.

Eug. Bamberger[1]) veröffentlichte im Anschlufs an frühere Mittheilungen[2]) eine Untersuchung über die *Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf β-Ketonsäuren*, worin Er durch mit Acetessigäther und Benzoylessigäther angestellte Versuche nachwies, dafs ein Ersatz sowohl der Carboxäthyl- als auch der Benzoylgruppe durch den Diazobenzolrest nicht stattfindet. Beim Behandeln von *Acetessigäther* (1 Mol.) in einer Lösung von eiskalter, verdünnter Natronlauge mit einer stark abgekühlten, alkalischen, aus 3 Mol. Anilin bereiteten Diazolösung (einer wässerigen, unter Rühren und Kühlung in eine 10procentige, das dreifache Gewicht Kalihydrat vom angewendeten Anilin enthaltende Kalilauge eingegossenen Diazobenzolchloridlösung) entstand nur *Formazylcarbonsäure-Aethyläther* in tombakbraunen, intensiv atlasglänzenden, bei 117° schmelzenden, in Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslichen Blättchen. Von den mit der Methylengruppe des Acetessigäthers verbundenen Atomgruppen war also nur das Acetyl, jedoch nicht das Carboxäthyl abgespalten und durch den Phenylazorest ersetzt. Dagegen bildet sich beim Behandeln der *Acetessigsäure* (1 Mol.) mit einer stark alkalischen Lösung von Diazobenzolchlorid (3 Mol.) das in schwarzrothen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 162° krystallisirende *Phenylazoformazyl*. Bei Anwendung der freien Säure wird also nicht nur die Acetyl-, sondern auch die Carboxylgruppe abgespalten. Auch bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Formazylcarbonsäureäther wird kein Phenylformazyl gebildet, also erfolgt auch hier keine Ablösung der Carboxäthylgruppe. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid (3 Mol.) auf eine Lösung von *Benzoylessigäther* (1 Mol.) in eiskalter, verdünnter Natronlauge wurde der in hell bernsteingelben, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkte 65° krystallisirende *Phenylhydrazonbenzoylameisen-*

---

[1]) Ber. 1892, 3547. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1294 ff.

äther gebildet, und somit auch hier keine Trennung der Carboxäthylgruppe von Hydrazonkohlenstoff erreicht. Dagegen entsteht beim Behandeln von *Benzoylessigsäure* mit alkalischem Diazobenzol bei 141 bis 142° schmelzendes *Formazylphenylketon*. Die Ablösung der freien Carboxylgruppe war hier also wieder anstandslos vor sich gegangen. Die beiden letzten Versuche zeigen noch, dafs im Gegensatz zum leicht ablösbaren Acetyl die Benzoylgruppe sehr fest am Kohlenstoffatom der Hydrazongruppe haftet. Auch beim Behandeln von Formazylphenylketon mit alkalischer Diazobenzolchloridlösung wurde fast alles Formazylphenylketon unverändert wiedergewonnen, und nur in ganz geringer Menge Phenylazoformazyl gebildet, ein Beweis, dafs der Ersatz der Benzoylgruppe durch die Phenylazogruppe entweder gar nicht oder nur in äufserst geringem Mafse stattfindet. Hiernach geben Acetessigäther und -säure mit Diazobenzolchlorid je nach den Versuchsanordnungen fünf verschiedene Producte, nämlich: 1. 1 Mol. Acetessigäther und 1 Mol. Diazobenzolchlorid liefern Benzolazoacetessigäther, 2. 1 Mol. Acetessigäther und 2 resp. 3 Mol. Diazobenzolchlorid ferner (mit freiem Alkali) Formazylcarbonsäureäther, 3. 1 Mol. Acetessigsäure und 1 Mol. Diazobenzolchlorid, und zwar in essigsaurer Lösung, Brenztraubenaldehydhydrazon, 4. 1 Mol. Acetessigsäure und 2 Mol. Diazobenzolchlorid unter Zusatz von kohlensaurem Alkali Formazylmethylketon, sowie 5. 1 Mol. Acetessigsäure und 3 Mol. Diazobenzolchlorid endlich (mit freiem Alkali) Phenylazoformazyl. Alkylirter Acetessigäther resp. -säure erzeugen mit Diazobenzol folgende Producte: 1. 1 Mol. Ester und 1 Mol. Diazobenzol geben Hydrazonbrenztraubenäther, 2. 1 Mol. Säure und 1 Mol. Diazobenzol dagegen Diacetylmonophenylhydrazon, sowie 3. 1 Mol. Säure und 2 Mol. Diazobenzol nur Methylformazyl. Benzoylessigäther und -säure endlich geben mit Diazobenzol diese Producte: 1. 1 Mol. Benzoylessigäther und 1 Mol. Diazobenzol das Hydrazon: Benzoylglyoxalätherhydrazon, 2. 1 Mol. Benzoylessigsäure und 1 Mol. Diazobenzol neben Phenylglyoxalaldehydhydrazon noch Formazylphenylketon, 3. 1 Mol. Benzoylessigsäure und 2 Mol. Diazobenzol ferner (mit freiem Alkali) Formazylphenylketon, sowie 4. 1 Mol. Benzoylessig-

säure und 3 Mol. Diazobenzol ebenfalls das Keton Formazylphenylketon. Aus dieser Uebersicht geht schliefslich die Thatsache hervor, dafs die Aufspaltung der Hydrazone nicht immer unter dem Einflufs des Diazobenzols vor sich geht. Ob und in welchem Mafse dieselbe zur Geltung kommt, hängt von der Versuchsanordnung ab. In essigsaurer Lösung ist von Bamberger die Elimination der Acetylgruppe nie, wohl aber diejenige der Carboxylgruppe beobachtet. Auch kohlensaures Alkali scheint zur Ablösung des Säureradicals nicht ausreichend, während freies Alkali dieselbe begünstigt, ohne sie indefs unbedingt herbeiführen zu können.

A. Starting [1]) machte in einer Notiz über *Benzoësäuredarstellung* im Hinblick auf die früher von Ihm veröffentlichte Methode zur Darstellung von Benzoësäure [2]) darauf aufmerksam, dafs zur Erzielung des günstigsten Resultats ein sehr kleines Sublimationsgefäfs und ein sehr grofses Aufnahmegefäfs nöthig sind. Ein Benzoëharz, wie es die Pharmakopoe vorschreibt, giebt 25 Proc. Benzoësäure; jedoch kommt im Handel auch ein Harz vor, welches kaum 8 Proc. der Säure enthält.

G. Minunni [3]) berichtete über eine *neue Methode zur Darstellung von Benzoësäureanhydrid und über den Procefs der Bildung von Dehydracetsäure mittelst Acetylchlorid.* Er fand, dafs, wenn man ein Gemisch gleicher Moleküle Benzoylchlorid und Pyridin ungefähr eine halbe Stunde sich selbst überläfst, die inzwischen rothviolett gefärbte Flüssigkeit dann in Wasser giefst, man ein Gemisch von *Benzoësäureanhydrid* und Pyridinchlorhydrat erhält. Der Procefs verläuft gemäfs den Gleichungen: I. $C_5H_5N + C_6H_5COCl = C_5H_5N.ClCOC_6H_5$. II. $2C_5H_5N.ClCOC_6H_5 + H_2O = (C_6H_5CO)_2O + 2C_5H_5N.HCl$. Das Pyridin erhält man fast vollständig unverändert zurück, und kann dasselbe immer wieder zu weiteren Darstellungen von Benzoësäureanhydrid verwendet werden. Hiernach scheint der Procefs der Bildung von Dehydracetsäure, Pyridin und Essigsäure aus Acetylchlorid

---

[1]) Arch. Pharm. 230, 342. — [2]) JB. f. 1889, 2674. — [3]) Gazz. chim. ital. 22b, 213.

und Pyridin derart zu verlaufen, dafs bei der Einwirkung von *Acetylchlorid* auf *Pyridin* sich zuerst das *Additionsproduct* $C_5H_5N.ClCOCH_3$ bildet, welches beim Behandeln mit Wasser wahrscheinlich Essigsäureanhydrid liefert, das aber in statu nascendi sich condensirt und nach der Gleichung $2(CH_3CO)_2O = C_8H_8O_4 + 2H_2O$ Dehydracetsäure neben Wasser giebt.

Ad. Claus und Alfr. Stavenhagen[1]) berichteten über die (3,5)- und die (2,6)-*Dichlorbenzoësäure.* Die schon von Lellmann und Klotz[2]) gewonnene *di-m-Dichlorbenzoësäure*, $C_6H_3(-Cl_{[5]}, -Cl_{[3]}, -COOH_{[1]})$, stellten Sie aus dem (3,5)-Dichloranilin durch Umwandlung in das in langen, farblosen, glänzenden, bei 65° (uncorr.) schmelzenden, in Aether, Chloroform und Alkohol leicht, in kaltem Wasser nicht löslichen, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtigen Nadeln krystallisirende *di-m-Dichlorbenzonitril*, $C_6H_3(-Cl_{[5]}, -Cl_{[3]}, -CN_{[1]})$, und Verseifen desselben mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure dar. Dieselbe schmilzt bei 182° (uncorr.) und sublimirt zu schönen, farblosen, glänzenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $\{[C_6H_3(-Cl_{[5]}, -Cl_{[3]}, -COO_{[1]})]_2Ba\}_2 . 7H_2O$, krystallisirt in dicken, kurzen, mit einander verwachsenen Prismen. Das Isomere: *di-o-Dichlorbenzoësäure*, $C_6H_3(-Cl_{[6]}, -Cl_{[2]}, -COOH_{[1]})$, wurde aus dem (2,6)-Dichloranilin dargestellt. Das bei der Nitrirung des (3,5)-Dichloracetanilids entstehende Gemenge des p- und -o-Nitroderivats wird durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und fractionirte Sublimation getrennt, das so erhaltene p-Nitroderivat des (3,5)-Dichloracetanilids in p-Nitrodichloranilin, dieses durch Entamidiren in (2,6)-Dichlornitrobenzol und letzteres durch Reduction mit Zinnchlorür in (2,6)-Dichloranilin übergeführt. Das aus dem (2,6)-Dichloranilin auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene *di-o-Dichlorbenzonitril*, $C_6H_3(-Cl_{[6]}, -Cl_{[2]}, -CN_{[1]})$, krystallisirt in farblosen, kleinen, am Licht sich bald gelblich färbenden, in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Eisessig, Ligroïn und Benzol weniger leicht, in Wasser nicht löslichen, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen und leicht sublimirenden, bei 49°

---

[1]) Ann. Chem. 269, 224. — [2]) JB. f. 1885, 730 ff.

(uncorr.) schmelzenden Nadeln; es wird durch dreistündiges Erhitzen mit 60procentiger Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf 150° zu *di-o-Dichlorbenzoësäure*, $C_6H_3(-Cl_{[6]}, -Cl_{[2]}, -COOH_{[1]})$, verseift, welche kleine, kurze, bei 132 bis 133° schmelzende, in Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen bildet und zu farblosen, glänzenden, langen Nadeln sublimirt. Deren *Baryumsalz*, $\{[C_6H_3(-Cl_{[6]}, -Cl_{[2]}, -COO_{[1]})]_2Ba\}_2 . 7H_2O$, ist in Wasser aufserordentlich, in Alkohol ziemlich leicht löslich und wird nur in krustenartigen, krystallinischen, aus Nädelchen bestehenden Aggregaten erhalten. Schliefslich machen die Ersteren noch darauf aufmerksam, dafs zur Darstellung der di-o-Dichlorbenzoësäure auch das o-Chlortoluol zweckentsprechend ist. Dasselbe giebt beim Chloriren ein Gemisch zweier isomerer Dichlortoluole, welches durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in ein solches von (2,4)- und (2,6)-Dichlorbenzoësäure übergeführt wird. Die Trennung der beiden Säuren wird dann durch fractionirte Krystallisation ihrer Baryumsalze ausgeführt, da das Baryumsalz der (2,4)-Dichlorbenzoësäure sehr viel schwerer löslich ist als dasjenige der (2,6)-Dichlorbenzoësäure.

Oliver Hough[1]) versuchte erfolglos, *p-Monobrombenzoësäure* durch Behandeln mit Jod und Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung zu *jodiren*. Ferner stellte Er einige neue *Salze der p-Monobrom-m-nitrobenzoësäure* dar, deren Löslichkeitsverhältnisse in Wasser sowie Krystallwassergehalte Er tabellarisch zusammenstellte:

	K	Na	NH_4	Sr	Ca	Zn bas. Salz	Hg	Ni	CO
Löslichkeit in 100 Thln. Wasser von 26° . . .	33,44	16,01	12,22	0,88	1,09	0,70	0,96	1,47	1,05
1 Mol. Krystallwasser .	—	—	—	3½	13	3	—	2½	3

Ad. Claus und Alb. Weil[2]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Dibrombenzoësäuren*. Sie stellten zuerst die *(2,6)-Dibrombenzoësäure* aus dem (2,6)-Dibromanilin dar. Zu

[1]) Chem. Centr. 1892, 381; Ausführlicheres siehe S. 1872. — [2]) Ann. Chem. 269, 216.

dem Ende wurde das aus Alkohol in glänzenden, farblosen, bei 215° schmelzenden Nadeln krystallisirende (3,5)-Dibromacetanilid durch Eintragen in rauchende Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 unter guter Eiskühlung nitrirt, wobei ein Gemisch von o- und p-Nitro-di-m-dibromacetanilid erhalten wird. Die beiden Verbindungen werden zuerst durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Schwefelkohlenstoff, worin die p-Nitroverbindung fast unlöslich, das Orthoderivat dagegen sehr leicht löslich ist, und schliesslich noch durch fractionirte Sublimation, wobei die o-Nitroverbindung, als leichter flüchtig, zuerst sublimirt, getrennt. Das *di-m-Dibrom-o-nitroacetanilid* sublimirt zu feinen, bei 163° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Das *di-m-Dibrom-p-nitroacetanilid*, C_6H_2 ($-NO_{2[4]}$, $-Br_{[5]}$, $-Br_{[3]}$, $-NHCOCH_{3[1]}$), sublimirt zu glänzenden, bei 270 bis 271° schmelzenden Krystallblättchen, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, sechseckigen, in kochendem Wasser unlöslichen Blättchen und wird durch circa 20 Minuten langes Erhitzen mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure auf 120 bis 125° in das zu prachtvoll glänzenden, citronengelben, bei 186° (uncorr.) schmelzenden Krystallnadeln sublimirende *di-m-Dibrom-p-nitroanilin*, $C_6H_2(-NO_{2[4]}, -Br_{[5]}, -Br_{[3]}, -NH_{2[1]})$, übergeführt. Dieses (25 g) wird in absolut alkoholischer Lösung (250 g) unter Zusatz von Schwefelsäurehydrat (10 g) mit einer Lösung von Natriumnitrit (10 g) in Wasser (30 bis 40 g) unter Eiskühlung diazotirt und die so erhaltene Diazoverbindung sofort durch Kochen des Reactionsgemisches in *di-o-Dibromnitrobenzol*, $C_6H_3(-NO_{2[1]}$, $-Br_{[6]}$, $-Br_{[2]})$, umgewandelt, welches farblose, bei 84° (uncorr.) schmelzende Blättchen bildet und in alkoholischer Salzsäurelösung durch Zinnchlorür zu *di-o-Dibromanilin*, $C_6H_3(-Br_{[6]}$, $-Br_{[2]}$, $-NH_{2[1]})$, reducirt wird. Dasselbe krystallisirt in farblosen, bei 81° (uncorr.) schmelzenden Nadeln und ist auf anderem Wege von Heinichen[1]) erhalten. Das aus dem di-o-Dibromanilin auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene *di-o-Dibrombenzonitril*, C_6H_3 ($-Br_{[6]}$, $-Br_{[2]}$, $-CH_{[1]}$), bildet farblose, bei 151° (uncorr.) schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln; es wird durch Erhitzen mit

---

[1]) JB. f. 1889, 1898.

mäfsig concentrirter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf 170° zu *di-o-Dibrombenzoësäure*, $C_6H_3(-Br_{[6]}, -Br_{[2]}, -COOH_{[1]})$, verseift, welche glasglänzende, farblose, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, in kaltem Wasser kaum, in siedendem jedoch leicht, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht lösliche, bei 189° (uncorr.) schmelzende, leicht sublimirende Nadeln bildet. Deren *Baryumsalz*, $[C_6H_3(-Br_{[6]}, -Br_{[2]}, -COO_{[1]})]_2Ba . 3H_2O$, krystallisirt in feinen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Die schon von Neville und Winther[1]) beschriebene *o-p-Dibrombenzoësäure*, $C_6H_3(-Br_{[4]}, -Br_{[2]}, -COOH)$, wurde aus dem (2,4)-Dibromanilin durch Umwandlung in das in farblosen, langen, bei 79 bis 80° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirende *o-p-Dibrombenzonitril*, $C_6H_3(-Br_{[4]}, -Br_{[2]}, CN_{[1]})$, und Verseifen desselben mit Schwefelsäure in farblosen, glänzenden, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, bei 166,5° (uncorr.) schmelzenden, zu Federfahnen ähnlichen, farblosen Krystallformen sublimirenden Blättchen erhalten. Das *Baryumsalz* derselben, $[C_6H_3(-Br_{[4]}, -Br_{[2]}, -COO_{[1]})]_2Ba . 3H_2O$, krystallisirt in kleinen, zu concentrischen Gruppen vereinigten, farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln. Die aus dem bei 51° schmelzenden (2,5)-Dibromanilin durch Umwandlung in das in langen, gelblichen, bei 132° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirende und zu kleinen, farblosen Nädelchen sublimirende *o-a,m-Dibrombenzonitril*, $C_6H_3(-Br_{[5]}, -Br_{[2]}, -CN_{[1]})$, sowie Verseifung desselben mit Kali oder Schwefelsäure gewonnene *o-a,m-Dibrombenzoësäure*, $C_6H_3(-Br_{[5]}, -Br_{[2]}, -COOH_{[1]})$, krystallisirt in schönen, farblosen, lichtbrechenden, flachen, bei 153° (uncorr.) schmelzenden, ziemlich schwer sublimirenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $\{[C_6H_3(-Br_{[5]}, -Br_{[2]}, -COO_{[1]})]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, bildet, aus 90procentigem Alkohol krystallisirt, kleine, farblose, $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltende Blättchen. Aus Wasser krystallisirt das Salz entweder in kleinen, concentrisch gelagerten, 6 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln oder mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die endlich aus dem bei 55,5° schmelzenden (3,5)-Dibrom-

[1]) JB. f. 1880, 482 ff.

anilin durch Ueberführung in das aus Alkohol in schönen, glänzenden, farblosen, in Wasser unlöslichen, bei 89° (uncorr.) schmelzenden, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtigen Nadeln krystallisirende und zu fächerartig gruppirten Nadeln unzersetzt sublimirende *(3,5)-Dibrombenzonitril*, $C_6H_3(-Br_{[5]}, -Br_{[3]}, -CN_{[1]})$, sowie Verseifen desselben mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure dargestellte *di-m-Dibrombenzoësäure*, $C_6H_3(-Br_{[5]}, -Br_{[3]}, -COOH_{[1]})$, bildet flache, farblose, glänzende, bei 209° (uncorr.) schmelzende Nadeln und sublimirt leicht zu schönen, glänzenden, langen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(-Br_{[5]}, -Br_{[3]}, -COO_{[1]})]_2Ba . 4 H_2O$, krystallisirt in kleinen, meist concentrisch gruppirten, farblosen, in Wasser nicht sehr leicht löslichen Nadeln.

Oliver Hough[1]) berichtete über die *Jodirung von p-Monobrombenzoësäure und beschrieb Salze der p-Monobrom-m-nitrobenzoësäure.* Er theilte mit, dafs sich die *Jodirung* der ersteren weder durch Kochen von p-Brombenzoësäure in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jod und Quecksilberoxyd, noch durch Erhitzen der gleichen Verbindung in alkoholischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd im geschlossenen Rohre auf 150° bewerkstelligen läfst. Hieran anschliefsend stellte Er einige noch nicht beschriebene Salze der bei 199° schmelzenden *p-Monobrom-m-nitrobenzoësäure* dar. Das gelb gefärbte, wasserfreie *Kaliumsalz* krystallisirt in prismatischen Nadeln. 100 Thle. Wasser von 26° lösen 33,44 Thle. des Salzes. Das *Natriumsalz* wird in 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln erhalten. 100 Thle. Wasser von 26° lösen 16,01 Thle. desselben. Das *Ammoniumsalz* bildet wasserfreie Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 12,82 Thle. desselben. Das *Strontiumsalz* stellt kleine, weifse, $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln vor. 100 Thle. Wasser von 26° lösen hiervon 0,88 Thle. auf. Das *Calciumsalz* krystallisirt in weifsen, 13 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln. 100 Thle. Wasser von 26° lösen 1,09 Thle. des Salzes. Das *basische Zinksalz* bildet mikroskopische, kleine Tafeln und enthält 3 Mol. Krystallwasser. 100 Thle. Wasser von

---

[1]) Chem. News 65, 64.

24° lösen 0,70 Thle. des Salzes. Das weiſse *Quecksilbersalz* ist wasserfrei; 100 Thle. Wasser von 26° lösen 0,96 Thle. desselben. Das *Nickelsalz* wird in hellgrün gefärbten Krusten erhalten, und zwar mit 2½ Mol. Krystallwasser; 100 Thle. Wasser von 26° lösen 1,47 Thle. hiervon auf. Das *Kobaltsalz* bildet rosenrothe, 3 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln; durch 100 Thle. Wasser von 26° werden 1,05 Thle. des Salzes gelöst.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *o-Cyanbenzoësäure und ihre Bildung durch Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylchlorid*, deren Resultate zu Gunsten der symmetrischen Formeln für das Phtalimid und das Phtaldiamid sprechen. Man erhält diese *o-Cyanbenzoësäure*, $C_6H_4(-CN, -COOH)$, durch Eintragen von Phtalylchlorid unter Kühlung in Ammoniak im Ueberschusse und Fällen der ammoniakalischen Lösung in der Kälte mit Salzsäure. Aus Alkohol krystallisirt sie in farblosen, in Aceton leicht, in Aether ziemlich leicht, in Benzol und Petroläther schwer löslichen Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr verflüssigt sie sich zwischen 180 und 190°, wird dann wieder fest, geht dabei in Phtalimid über und schmilzt nun gegen 230°. Die Orthocyanbenzoësäure ist eine ziemlich starke Säure, sie löst sich in den kaustischen und essigsauren Alkalien, sowie unter Kohlensäureentwickelung in den Alkalicarbonaten. Beim Kochen in alkoholischer Lösung zersetzt sie sich theilweise, beim Kochen in wässeriger Lösung verwandelt sie sich unter Wasseraufnahme in das saure phtalsaure Ammonium. Deren *Kaliumsalz*, $C_6H_4(-CN, -COOK)$, bildet ziemlich lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das durch Behandeln der Säure in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Ammoniak und Fällen der Lösung mit Aether dargestellte *Ammoniumsalz*, $C_6H_4(-CN, -COONH_4)$, wird in nadelförmigen Krystallen erhalten, welche unter Gasentwickelung bei 160 bis 170° schmelzen, wieder fest werden und dann bei 220 bis 230° wieder schmelzen. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(-CN, -COO)]_2Ba$, stellt ein krystallinisches Pulver vor. Das *Silbersalz*, $C_6H_4(-CN, -COOAg)$, kry-

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 11, 84.

stallisirt in nadelförmigen Platten oder Tafeln. Der durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl im Ueberschusse im geschlossenen Rohre auf 110° dargestellte *Methylester*, $C_6H_4(-CN, -COOCH_3)$, bildet nadelförmige, bei 50 bis 51° schmelzende, in Wasser schwer, in Methylalkohol sehr leicht lösliche Tafeln. Der analog dargestellte und auch schon von Müller[1]) auf anderem Wege gewonnene *Aethylester*, $C_6H_4(-CN, -COOC_2H_5)$, stellt längliche, bei 65 bis 66° schmelzende, in Petroläther, Alkohol und Aether in der Hitze leicht, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Tafeln vor. Durch Lösen in der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung und Eingiefsen der Lösung nach 15 Minuten langem Stehen in die sechsfache Menge Wasser unter Kühlung wird die Orthocyanbenzoësäure in die, prismatische Krystalle bildende *Phtalaminsäure*, $C_6H_4(-CONH_2, -COOH)$, übergeführt. Durch Lösen der Orthocyanbenzoësäure in alkoholischem Ammoniak und Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff wurde ein *Körper* von der Formel $[C_6H_4(-C{=}NH, -COONH_4)]_2S$ in kleinen, bei 145° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen erhalten. — Schliefslich gelang es den Ersteren noch, den *Phtalsäure-Diäthyläther* durch Behandeln mit methylalkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in Phtaldiamid überzuführen, welches sich als völlig identisch mit dem aus Phtalimid durch Behandeln mit Ammoniak entstehenden Phtaldiamid erwies. Auch diese Umwandlung des Esters in Phtaldiamid spricht zu Gunsten der symmetrischen Constitution des *Phtalimids* und des Phtaldiamids. Das so gewonnene *Phtaldiamid*, $C_6H_4(-CONH_2, -CONH_2)$, bildete nach Messungen von Behrens orthorhombische Krystalle, welche eine Combination eines Prismas mit einem Brachydoma vorstellten. An einigen Krystallen wurde auch die Gradendfläche 0 *P* beobachtet.

Victor Meyer und Wilh. Wachter[2]) berichteten über *Jodosobenzoësäure*. Sie erhielten dieselbe durch Lösen von Orthojodbenzoësäure in rauchender Salpetersäure, kurzes Aufkochen, Erkaltenlassen, Eingiefsen in Wasser und Umkrystallisiren aus

[1]) JB. f. 1886, 1108. — [2]) Ber. 1892, 2632.

diesem. Die so gewonnene *Jodosobenzoësäure*, $C_6H_4(-J{=}O, -COOH)$ (entsprechend der Nitrosogruppe $-N{=}O$ wird die Gruppe $-J{=}O$ als Jodosogruppe bezeichnet), bildet sehr hübsche, atlasglänzende Blättchen, schmilzt unter Zersetzung und Gasentwickelung bei 209° und verpufft beim Erhitzen im Röhrchen. Sie wirkt stark oxydirend und scheidet Jod aus Jodkaliumlösung aus. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure entwickelt sie Chlor und geht dabei wieder in o-Jodbenzoësäure über; beim Erwärmen in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub wird sie glatt in Benzoësäure übergeführt. Als echte Säure löst sie sich leicht in Soda und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren wieder ausgefällt. Fügt man zu der Lösung derselben in Ammoniak Silbernitrat, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher aber kein Silber enthält, sondern aus reiner Jodosobenzoësäure besteht. Diese neue Substanz entfärbt Kaliumpermanganat leicht und giebt beim Erwärmen mit Anilin resp. o-Amidobenzoësäure in eisessigsaurer Lösung tief braunrothe Lösungen. — Während die o-Jodbenzoësäure durch Salpetersäure in die Jodosobenzoësäure übergeführt wird, werden m- und p-Jodbenzoësäure durch Salpetersäure einfach nitrirt.

A. Pinner[1]) berichtete über einige *gemischte Säureamide*. Im Anschlufs an Seine frühere Mittheilung[2]) betreffs der Bildung von Propionacetamid bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Propionamidin erhielt Er *Acetylbenzamid*, $C_6H_5CONHCOCH_3$, durch einhalbstündiges Kochen von Benzamid mit Essigsäureanhydrid neben Benzonitril und Kyaphenin. Nach Entfernung der entstandenen Säuren durch Versetzen des Reactionsproductes mit Potasche bis zur alkalischen Reaction wurde der ungelöst bleibende Krystallbrei abgesaugt und aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Kyaphenin ungelöst bleibt. Das auskrystallisirende *Acetylbenzamid* bildet flache, weifse, in Alkohol sehr leicht, in verdünntem Weingeist leicht, in Wasser schwer lösliche, bei 120° schmelzende Nadeln und erwies sich als völlig identisch mit dem früher beschriebenen *Benzimidoacetat*[3]).

---

[1]) Ber. 1892, 1434. — [2]) JB. f. 1889, 825 ff. — [3]) JB. f. 1878, 336 ff.

Hieraus geht hervor, daſs es nicht zwei isomere Verbindungen, $C_6H_5CONHC_2H_3O$ und $C_6H_5C(NH)OC_2H_3O$, giebt, sondern, daſs die eine sofort, sollte sie entstehen, in die andere übergeht. Welche der beiden Formeln der Wirklichkeit entspricht, ist vorläufig noch nicht zu entscheiden. Die von dem Obigen früher als *Formimidoacetat*[1]), Benzimidoacetat (l. c.), *Tolenylimidoacetat*[2]), *Phenylacetimidoacetat*[3]) und *β-Naphtimidoacetat*[4]) beschriebenen Verbindungen sind also identisch mit Formylacetamid, Benzoylacetamid, p-Toluylacetamid, Phenylacetylacetamid und β-Naphtoylacetamid. — Bei circa 15 Minuten andauerndem Erhitzen äquivalenter Mengen von salzsaurem β-Naphtamidin und geschmolzenem Natriumacetat mit etwa der vier- bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid erhielt Pinner als Hauptproduct *β-Naphtimidin*, $C_{10}H_7C(NH)NH(NH)CC_{10}H_7$, bei längerem Kochen dagegen vorzugsweise *Naphtamid*, $C_{10}H_7CONH_2$, und daneben *Naphtoylacetamid*, $C_{10}H_7CONHCOCH_3$. Die drei Körper werden derart getrennt, daſs das Reactionsproduct nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, und der darin ungelöst bleibende Theil mit Alkohol ausgekocht wird, wobei das Imidin ungelöst zurückbleibt. Die alkoholische Lösung wird verdampft, der Rückstand in Benzol gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Naphtoylacetamid aus, während das Naphtamid in Lösung bleibt. Das *β-Naphtimidin*, $C_{22}H_{17}N_3$, bildet farblose, bei 195° schmelzende, dicke, in Wasser nicht, in heiſsem Alkohol sehr schwer, in heiſsem Eisessig schwer, in heiſsem Benzol leicht lösliche Prismen, welche beim längeren Kochen mit Eisessig zu Naphtamid zersetzt werden. Das *Naphtoylacetamid*, $C_{13}H_{11}NO_2$, krystallisirt in durchsichtigen, groſsen, bei 160° schmelzenden, in Wasser wenig, in Alkohol ziemlich leicht, in heiſsem Benzol leicht, in kaltem jedoch schwer löslichen Prismen. Das schon von Vieth[5]) beschriebene *Naphtamid*, $C_{11}H_9NO$, wird in Blättchen vom Schmelzpunkte 191 bis 192° erhalten.

M. Jaffé[6]) veröffentlichte eine Notiz über die *Bildung von*

---

[1]) JB. f. 1883, 625. — [2]) JB. f. 1888, 1437 ff. — [3]) JB. f. 1884, 489 f. — [4]) JB. f. 1878, 339 ff. — [5]) JB. f. 1876, 612 ff. — [6]) Ber. 1892, 3120.

Di- und Tribenzamid. Er fand, dafs bei der Darstellung von Benzamid aus Benzoylchlorid und Ammoniumcarbonat neben Benzamid sich regelmäfsig auch kleinere Mengen von Di- und Tribenzamid bilden, welche aber 5 Proc. der angewandten Menge an Benzoylchlorid nicht übersteigen. Läfst man ein inniges Gemenge von Benzoylchlorid (10 g) und trockenem Ammoniumcarbonat (15 g) circa 24 Stunden lang bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid stehen und löst dann das entstandene Benzamid in kochendem Wasser, so hinterbleibt ein darin völlig unlöslicher Rückstand. Derselbe löst sich in siedendem Alkohol und aus der alkoholischen Lösung krystallisirt *Tribenzamid*, $(C_6H_5CO)_3N$, in feinen, weifsen, seideglänzenden, bei 201 bis 202° (corr.) schmelzenden Nadeln aus. Dasselbe wird durch kochende Kalilauge in Ammoniak und benzoësaures Kalium zerlegt; es ist identisch mit dem von Curtius[1]) aus Benzamidnatrium und Benzoylchlorid dargestellten Tribenzamid. Aus der alkoholischen Mutterlauge des Tribenzamids schied sich beim Eindampfen das *Dibenzamid* ab, welches aus heifsem Wasser in fächerartig verästelten, feinen, bei 147° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Diese Bildung des Di- und Tribenzamids läfst sich wahrscheinlich durch die Gleichungen: I. $C_6H_5CONH_2 + C_6H_5COCl = C_6H_5CN + C_6H_5COOH + HCl$; II. $C_6H_5CN + C_6H_5COOH = (C_6H_5CO)_2NH$; III. $(C_6H_5CO)_2NH + C_6H_5COOH = (C_6H_5CO)_2O + C_6H_5CONH_2$; IV. $(C_6H_5CO)_2O + C_6H_5CN + (C_6H_5CO)_3N$ erklären.

V. Lehmann[2]) berichtete über die *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniak* im Hinblick auf die Anwendung des Benzoylchlorids in der Harnanalyse und fand die schon von Laurent[3]) gemachte Beobachtung bestätigt, dafs beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Ammoniak bei jeder Concentration des Ammoniaks *Benzamid* in reichlicher Menge gebildet wird. Aus verdünnten Lösungen findet dabei keine Ausscheidung des Benzamids statt; dasselbe läfst sich aber der Flüssigkeit durch Aus-

---

[1]) JB. f. 1890, 983. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 404. — [3]) Rev. scientif. 16, 391.

schütteln mit Aether entziehen. Lösungen, welche weniger als 1 Proc. Ammoniak enthalten, geben keine so gute Ausbeute als solche, welche 1 bis 10 Proc. desselben enthalten. Bei diesen verläuft die Reaction fast quantitativ im Sinne der Gleichung $C_6H_5COCl + 2NH_3 = C_6H_5CONH_2 + NH_4Cl$. Gegenwart von Natronlauge wirkt der Bildung des Benzamids entgegen, welchem Umstande es auch zuzuschreiben ist, dafs, wenn nicht gröfsere Mengen von Ammoniak im *Harn* enthalten sind, bei der Behandlung desselben mit überschüssiger Natronlauge und Benzoylchlorid Benzamid überhaupt nicht gebildet wird. Schliefslich fand Lehmann noch, dafs *Harnstoff* selbst beim Schütteln in 30procentiger Lösung mit Benzoylchlorid weder für sich, noch bei Zusatz von Natronlauge Benzoylharnstoff liefert. *Kreatinin* verhielt sich analog. Die Guanidinderivate scheinen sich also auch nur schwierig zu benzoyliren und bei der Verwendung des Benzoylchlorids in der *Harnanalyse* ist also eine Einwirkung desselben auf Harnstoff oder Kreatinin ausgeschlossen.

F. Krückeberg[1]) veröffentlichte eine vorläufige Mittheilung über *Benzolazocyanessigsäure-Aethyläther*, $C(N_2C_6H_5H)CNCOOC_2H_5$. Er erhielt denselben durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkoholische, mit Natriumacetat versetzte Lösung von Cyanessigäther als gelben Niederschlag, welcher aus Alkohol oder Benzol in seideglänzenden, bei 106 bis 108° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Erhitzen mit 1 Mol. Kali in alkoholischer Lösung wird er in das *Kaliumsalz*, $C_{11}H_{10}KN_3O_2 . 2H_2O$, übergeführt, welches auf Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure im Ueberschufs wieder die ursprüngliche, bei circa 108° schmelzende, beim Zusatz aber der berechneten Menge Säure eine *isomere Verbindung* liefert, welche aus Alkohol oder Benzol in Rhomboëdern vom Schmelzpunkte 82° krystallisirt. Die höher schmelzende Verbindung löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in der 40fachen, die niedriger schmelzende Verbindung in der 4fachen Menge Benzol. Durch Erhitzen auf 130° und ebenso durch Erwärmen mit wässeriger oder alkoholischer Salzsäure geht die

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 46, 579.

höher schmelzende Verbindung in die niedriger schmelzende über, während letztere durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die höher schmelzende von Neuem umgewandelt wird. Mit Bromäthyl liefert das Kaliumsalz des Benzolazocyanessigäthers das *Aethylderivat*, $C[N_2C_6H_5(C_2H_5)]CNCOOC_2H_5$, welches schöne, rhombische, bei 72° schmelzende Krystalle bildet. Die analog erhaltene *Benzoylverbindung*, $C[N_2C_6H_5(C_6H_5CO)]CNCOOC_2H_5$, krystallisirt in Nadeln, welche bei 158° schmelzen. Mit Brom erhält man ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes *Dibromderivat*, $C_{11}H_9Br_2N_3O_2$. Die beiden isomeren Verbindungen geben beim Behandeln mit Ammoniakgas in alkoholischer Lösung das gleiche *Amid*, $C(N_2C_6H_5H)CNCONH_2$, welches bei 245° schmelzende Nadeln bildet und sich durch auffallende Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren auszeichnet.

L. Pratesi[1]) berichtete im Anschlufs an Seine frühere Mittheilung[2]) über die Darstellung, Eigenschaften und Derivate der *o,p-Dinitrophenylglycolsäure*. Er erhielt diese neue Verbindung von folgender Formel, $C_6H_3(-NO_2, -NO_2, -OCH_2COOH)$, durch Eintragen von Phenylglycolsäure (25 g) in mit Eis und Salz abgekühlte Salpetersäure (82 ccm) von 48° Bé. Sie krystallisirt in grofsen, farblosen oder schwach citronengelbgrün gefärbten, bei 147 bis 148° schmelzenden, in kaltem Wasser wenig, in heifsem etwas mehr, in kaltem Alkohol ziemlich, in heifsem dagegen leicht, in Essigsäure und Aether ziemlich, in Benzol fast nicht löslichen Prismen. 1 Thl. Säure löst sich in 353 Thln. Wasser von 21°. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird die Orthoparadinitrophenylglycolsäure in das bei 113 bis 114° schmelzende o,p-Dinitrophenol übergeführt. Von Salzen der Orthoparadinitrophenylglycolsäure wurden folgende dargestellt: das in Tafeln krystallisirende, in Wasser sehr leicht lösliche *Ammoniumsalz*, $(C_8H_5N_2O_7NH_4)_2 . H_2O$; das *Kaliumsalz*, $(C_8H_5N_2O_7K)_2 . H_2O$, und das *Natriumsalz*, $C_8H_5N_2O_7Na . H_2O$, welche beide ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich sind; ferner das in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser ziemlich lösliche, in Blättchen kry-

1) Gazz. chim. ital. 22a, 242. — 2) JB. f. 1891, 1924 f.

stallisirende *Baryumsalz*, $\{(C_8H_5N_2O_7)_2Ba\}_2 . 7 H_2O$; das *Kupfersalz*, $(C_8H_5N_2O_7)_2Cu . 5 H_2O$, welches einen in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem Wasser wenig löslichen, grünlichblauen Niederschlag vorstellt, und das in kaltem Wasser wenig lösliche, krystallinische *Silbersalz*, $C_8H_5N_2O_7Ag$. Alle diese Salze verpuffen beim Erhitzen. Der durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas erhaltene *Aethylester*, $C_8H_5N_2O_7C_2H_5$, bildet sich auch schon beim einfachen Kochen der Säure mit Alkohol und stellt weifse, in kaltem Alkohol wenig lösliche, bei 77 bis 78° schmelzende Krystalle vor. Der analog dargestellte *Methylester*, $C_8N_5N_2O_7CH_3$, schmilzt bei 73°. Das aus dem Methyl- resp. Aethylester durch Behandeln mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak gewonnene *Amid*, $C_6H_3(-NO_2, -NO_2, -OCH_2CONH_2)$, bildet weifse, in Wasser nicht, in Aether wenig, in kaltem Alkohol ziemlich, in heifsem Alkohol leicht lösliche, bei 182 bis 184° schmelzende Nadeln; es wird durch Behandeln mit salpetriger Säure wieder in Orthoparadinitrophenylglycolsäure umgewandelt. Schliefslich fand Pratesi noch durch Untersuchung von Phenyl-, Parakresol-, Thymol-, Salicylglycolsäure, Resorcindiessigsäure, Ortho- und Paranitrophenylglycolsäure, dafs die *Phenylglycolsäure* und ihre Analogen durch Kalihydrat normale Verseifung erleiden.

M. Fileti [1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *die stereoisomeren Isopropylphenylglycolsäuren*. Es gelang Ihm, die nach den Angaben von Fileti und Amoretti [2]) gewonnene Isopropylphenylglycolsäure in zwei stereoïsomere correspondirende Säuren zu zerlegen, und besteht die von Ihm zu dem Ende angewendete Methode kurz gesagt in der Auswahl zweier Alkaloide *A* und *B*, welche mit den beiden Stereoïsomeren *C* und *C'* der zu spaltenden Säure Salze von verschiedener Löslichkeit liefern, derart, dafs die mit den beiden Basen gebildeten schwerer löslichen Salze nicht die Derivate ein und derselben activen Säure sind, sondern das eine mit der ersten und das andere mit der zweiten

---

[1]) Gazz. chim. ital. **22** b, 395; J. pr. Chem. [2] **46**, 560. — [2]) JB. f. 1891, 1880 ff.

Säure gebildet wird. Mit anderen Worten, es mufs zwischen den Salzen *A C* und *A C'* und ebenso zwischen den Salzen *B C* und *B C'* ein bestimmter Unterschied in der Löslichkeit bestehen, so dafs z. B. die Salze *A C* und *B C'* die schwerer löslichen der vier Salze sind. Man verwandelt also die zu spaltende Säure in das Gemisch der beiden Salze des Alkaloids *A*, wobei dann das schwerer lösliche Salz *A C* auskrystallisirt. Aus dem leicht löslichen Salze, welches naturgemäfs auch noch von den schwerer löslichen enthält, wird die Säure abgeschieden und dieses, viel von der Säure *C'* und wenig von der Säure *C* enthaltende Gemisch mit dem Alkaloid *B* behandelt, wodurch man das schwerer lösliche Salz *B C'* auskrystallisirt erhält. Die aus dem leichter löslichen Salze *B C* abgeschiedene Säure wird dann wieder mit dem Alkaloid *A* behandelt und so fortgefahren, bis die beiden stereoïsomeren Säuren vollständig rein sind. Die Trennung der Isopropylphenylglycolsäure in zwei stereoisomere Säuren gelang mittelst der Chinin- und Cinchoninsalze. Durch Behandeln der Isopropylphenylglycolsäure mit Chinin wurde ein bei 204 bis 205° schmelzendes Chininsalz der linksdrehenden Säure und ein bei 185 bis 186° schmelzendes gleiches der rechtsdrehenden Säure erhalten, welches letztere aber nicht völlig rein war, sondern noch Spuren des bei 204 bis 205° schmelzenden Salzes enthielt. Ebenso wurde durch Behandeln der Isopropylphenylglycolsäure mit Cinchonin das bei 201° schmelzende Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Säure in völlig reinem Zustande gewonnen, während dasjenige der linksdrehenden Säure dagegen nur im öligen Zustande erhalten werden konnte. Das so erhaltene *Chininsalz der linksdrehenden Isopropylphenylglycolsäure* krystallisirt in feinen, wolligen, bei 204 bis 205° schmelzenden, in siedendem Alkohol ziemlich, in kaltem Alkohol sehr wenig und in den übrigen Lösungsmitteln kaum löslichen Nadeln. 100 Thle. Wasser von 15° lösen davon 0,09 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol von 15° 0,54 Thle. des Salzes. Das Salz ist linksdrehend. Die Bestimmung seines Drehungsvermögens in absolut alkoholischer Lösung ergab die Werthe $i = 0{,}3800$; $l = 2$; $t = 13^{0}$; $\alpha = 0{,}9^{0}$, also $\alpha_D = -118{,}4^{0}$. Das *Chininsalz der rechtsdrehenden Isopropylphenyl-*

glycolsäure bildet feine, bei 192 bis 193° schmelzende Nadeln, welche denen der linksdrehenden Säure ähnlich, aber löslicher sind. 10000 Thle. Wasser von 15° lösen davon 18 Thle., 10000 Thle. absoluter Alkohol von 20° ferner 144 Thle. des Salzes. Dasselbe ist ebenfalls linksdrehend. Die Bestimmung seines Drehungsvermögens ergab die Werthe: $i = 0{,}9248$; $l = 2$; $t = 24°$; $\alpha = -1{,}47°$, also $\alpha_D = -79{,}4°$. Das *Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Isopropylphenylglycolsäure* wird in langen, sehr glänzenden, bei 201° schmelzenden, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser ziemlich, in Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Benzol und Aceton ziemlich leicht, in Aether und Essigäther wenig löslichen Nadeln erhalten. 10 000 Thle. Wasser von 15° lösen davon 17 Thle.; 10 000 Thle. absoluter Alkohol von 15° dagegen 354 Thle. desselben. Das Salz ist rechtsdrehend. Die Bestimmung seines Drehungsvermögens ergab folgende Werthe: $i = 2{,}3014$; $l = 2$; $t = 13°$; $\alpha = +6{,}3°$, also $\alpha_D = +136{,}8°$. Das *Cinchoninsalz der linksdrehenden Isopropylphenylglycolsäure* besitzt sehr geringe Tendenz zur Krystallisation und stellt wollige, bei 167° schmelzende Nadeln vor. 10 000 Thle. Wasser von 19° lösen nur 40 Thle., 10 000 Thle. absoluter Alkohol von 20° indefs 3165 Thle. des Salzes. Dasselbe ist rechtsdrehend, und die Bestimmung seines Drehungsvermögens ergab die Werthe: $i = 1{,}3308$; $l = 2$; $t = 24°$; $\alpha = +2{,}22°$, also $\alpha_D = +83{,}4°$. Die aus diesen Salzen abgeschiedenen activen Säuren besitzen eine gröfsere Krystallisationsfähigkeit wie die inactive Säure. Die beiden activen Körper krystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in dicken, bei 153 bis 154° schmelzenden Tafeln, während die inactive Säure daraus in kleinen, bei 156 bis 157° schmelzenden Blättchen erhalten wird. Die Löslichkeit der beiden activen Säuren ist die gleiche und gröfser als die der inactiven Säure. 10 000 Thle. Wasser von 13° lösen 4749 Thle. der rechtsdrehenden, 4732 Thle. der linksdrehenden und 2161 Thle. der inactiven Säure. Löst man gleiche Theile der beiden activen Isomeren in absolutem Alkohol, so scheidet sich aus der Lösung inactive Säure aus. Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab für die rechtsdrehende Säure die Werthe: $i = 4{,}0568$; $l = 2$; $t = 17°$;

$\alpha = +10,95^0$, also $\alpha_D = +134,9^0$; und für die linksdrehende ferner die folgenden: $i = 4,0916$; $l = 2$; $t = 17^0$; $\alpha = -11,05^0$, also $\alpha_D = -135,0^0$. Die beiden activen Säuren verlieren durch 40stündiges Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 180 bis 200° ihr Drehungsvermögen und verwandeln sich in die bei 156 bis 157° schmelzende inactive Verbindung. Beide activen Isopropylphenylglycolsäuren geben sowohl durch Behandeln mit bei 0° gesättigter Salzsäure in gewöhnlicher Temperatur als auch beim 72stündigen Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 40 bis 45° stets nur *inactive* Isopropylphenylchloressigsäure, verlieren also beim Austausch ihres Hydroxyls gegen Chlor ihre Activität. Da die so erhaltene Isopropylphenylchloressigsäure schon beim Behandeln mit Wasser Zersetzung erleidet und wieder in die inactive Isopropylphenylglycolsäure vom Schmelzpunkte 156 bis 157° übergeht, konnte nicht nachgewiesen werden, ob sie sich in zwei Stereoïsomere spalten lasse. Zur Entscheidung der Frage, wie eine active Base sich gegen zwei active Säuren verhält, wie diese in der inactiven Isopropylphenylglycolsäure vorhanden sind, und zwar wenn die Säure im Ueberschufs vorhanden ist, liefs Fileti 1 Mol. *Codeïn* in wässeriger Lösung auf 2 Mol. inactiver Isopropylphenylglycolsäure einwirken; Er fand, dafs unter diesen Bedingungen das Codeïn sich hauptsächlich mit der linksdrehenden Säure verbindet. Der Theil der nicht an Alkaloïd gebundenen Säure bestand aus 87 Thln. inactiver und 13 Thln. rechtsdrehender Säure. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Codeïn auf 2 Mol. Isopropylphenylglycolsäure in Wasser und Aether zeigte dasselbe keine Neigung, sich mit der einen oder der anderen activen Säure in gröfserer Menge zu verbinden. Die in diesem Falle nicht an Alkaloïd gebundene Säure bestand nur aus inactiver Isopropylphenylglycolsäure.

Loth. Meyer jun.[1]) berichtete über die *Zerlegung der Phenyldibrompropionsäure in ihre optisch activen Modificationen.* Dieselbe gelang Ihm mittelst Anwendung des Strychninsalzes. Sehr fein vertheiltes, am besten frisch gefälltes Strychnin (1 Mol.) wurde

[1]) Ber. 1892, 3121.

mit seinem 20fachen Gewichte 92procentigen Alkohols angerieben und das Zimmtsäuredibromid (1 Mol.), ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzugegeben. Hierbei geht Alles in Lösung und nach einiger Zeit scheidet sich das in Alkohol schwer lösliche Strychninsalz des linksdrehenden Zimmtsäuredibromids aus, während dasjenige der rechtsdrehenden Säure, welches in Alkohol leicht löslich ist, in der alkoholischen Mutterlauge hinterbleibt. Das *Strychninsalz der links-Phenyldibrompropionsäure*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_9H_8Br_2O_2$, ist in Wasser fast unlöslich und wird am besten durch Anreiben mit stark verdünnter Salzsäure zerlegt. Die so gewonnene *links-Phenyldibrompropionsäure*, $C_9H_8Br_2O_2$, zeigt sämmtliche Eigenschaften der inactiven Phenyldibrompropionsäure. Die aus dem Strychninsalz der rechts-Phenyldibrompropionsäure auf analoge Weise erhaltene *rechts-Phenyldibrompropionsäure*, $C_9H_8Br_2O_2$, zeigte einen um etwa 20° niedrigeren Zersetzungs(Schmelz-)punkt als die inactive Säure, der sich vielleicht durch eine geringe Verunreinigung der Säure erklärt. Das Drehungsvermögen beider Säuren ist ($\alpha_D = -13{,}1$ und $\alpha_D = +14{,}0$) gleich und entgegengesetzt.

C. A. Bischoff und A. Hausdörfer[1]) berichteten über *Derivate der α-Amidopropionsäure.* Die zuerst von F. Tiemann[2]) und später von O. Nastvogel[3]) dargestellte *α-Anilidopropionsäure*, $C_6H_5NHCH(CH_3)COOH$, giebt beim vorsichtigen Erhitzen drei isomere *Diphenyl-α,γ-dimethyl-β,δ-diacipiperazine*, welche bei 183,5°, 172 bis 173° und 144 bis 146° schmelzen. Die bei 183,5° schmelzende Modification wird als die „Para-“, die bei 172 bis 173° schmelzende als die „Antiverbindung“ bezeichnet. Diese beiden Modificationen sind auch von Tigerstedt[4]) beim Behandeln von α-Brompropionsäureanilid mit alkoholischem Kali erhalten und daneben als dritte Verbindung noch *α-Aethoxypropionsäureanilid*, $C_6H_5NHCOCH(OC_2H_5)CH_3$, welches schneeweifse, zu halbkegelförmigen Aggregaten vereinigte, bei 62 bis 63° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, concentrirter Schwefelsäure und in

---

[1]) Ber. 1892, 2298. — [2]) JB. f. 1882, 823 ff. — [3]) JB. f. 1889, 1084 f.; f. 1890, 1049 ff. — [4]) Siehe diesen JB., S. 1893 ff.

heifsem Ligroïn sehr leicht, in kaltem Ligroïn wenig, in Wasser fast gar nicht lösliche Nadeln vorstellt. Durch Erhitzen mit wässeriger Kalilauge gelang es, das Parapiperazin in die Antimodification umzulagern. Durch Natrium und Amylalkohol werden sowohl das bei 183,5° schmelzende, als auch das bei 144 bis 146° schmelzende Diacipiperazin zu der bei 162° schmelzenden Anilidopropionsäure gespalten. Der durch Erhitzen von α-Brompropionsäureäther (2 Thln.) mit o-Toluidin (5 Thln.) dargestellte *α,o-Toluidopropionsäure-Aethyläther*, $CH_3C_6H_4NH(CH_3)COOC_2H_5$, bildet ein schwach gelblich gefärbtes, unter 760 mm Druck zwischen 277 und 278° siedendes Oel von angenehmem Geruch, welches bei 20° das spec. Gewicht 1,047 gegen Wasser von 20° besitzt. Bei der Verseifung mit wässerigem Kali geht er in die *α,o-Toluidopropionsäure*, $C_{10}H_{13}NO_2$, über, welche aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weifsen, zwischen 112 und 115° schmelzenden, in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn schwer, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Natriumcarbonat und verdünnten Mineralsäuren leicht löslichen Blättchen krystallisirt. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 180° wird sie in die *Acet-o-toluidopropionsäure*, $CH_3C_6H_4N(COCH_3)CH(CH_3)COOH$, übergeführt, welche glänzend weifse, bei 177° schmelzende, in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, kalter, verdünnter und concentrirter Salzsäure, sowie Schwefelsäure schwer, in heifsem Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, Alkalien, heifser, concentrirter Salz- und Schwefelsäure leicht lösliche Blättchen vorstellt. Der durch Erhitzen von α-Brompropionsäureäther (1 Mol.) mit p-Toluidin (3 Mol.) gewonnene *α,p-Toluidopropionsäure-Aethyläther*, $CH_3-C_6H_4-NH-CH(CH_3)COOC_2H_5$, siedet bei 278 bis 279° und krystallisirt in grofsen, bei 35° schmelzenden Tafeln. Durch Verseifung desselben mit wässerigem Kali im Dampfstrome erhält man die *α,p-Toluidopropionsäure*, $CH_3C_6H_4NHCH(CH_3)COOH$, welche aus 50procentigem Alkohol in schönen, silberglänzenden, Fischschuppen ähnlichen, bei 158° schmelzenden, in wässerigen Alkalien und Mineralsäuren leicht, in Ligroïn, kaltem Wasser, Benzol und verdünnter, kalter Essigsäure schwer, in Aceton, Aether, Chloroform

Alkohol, Eisessig und heifsem Benzol leicht löslichen Blättchen krystallisirt. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wird sie in die zarte, weifse, stark silberglänzende, bei 166° schmelzende, in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, kaltem Benzol, Ligroïn, kalten Mineralsäuren schwer, in absolutem Aether, kaltem Aceton, heifsen, verdünnten Mineralsäuren wenig, in Eisessig, heifsem Wasser, Alkohol, Chloroform, heifsem Aceton und Benzol leicht lösliche, Blättchen bildende *Acet-p-toluidopropionsäure*, $CH_3-C_6H_4-N(COCH_3)CH(CH_3)COOH$, übergeführt. Beim Erhitzen der α-Paratoluidopropionsäure entstehen zwei geometrisch isomere *Di-p-tolyl-α,γ-diacipiperazine*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$, und daneben noch bei 217° siedendes *Aethyl-p-toluidin*, $CH_3C_6H_4NHC_2H_5$. Von den beiden Di-p-tolyl-α,γ-diacipiperazinen, welche auch neben der Acet-p-toluidopropionsäure bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Paratoluidopropionsäure entstehen, bildet das Paraderivat durchsichtige, farblose, bei 248° schmelzende Nadeln, welche unter dem Mikroskope schräg abgeschnittene Prismen darstellen, das Antiderivat langgestreckte, zwischen 191 und 195° schmelzende Prismen. Beide sind in Wasser, Ligroïn, Aether, Schwefelkohlenstoff, verdünnten Mineralsäuren, Alkalien unlöslich, in Aceton und kaltem Alkohol ferner wenig, in Benzol und heifsem Alkohol jedoch ziemlich leicht, in Eisessig leicht und in Chloroform sehr leicht löslich. Der durch Erhitzen von α-Brompropionsäure-Aethyläther (25 g) mit α-Naphtylamin (39,5 g) dargestellte *α-Naphtalidopropionsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_7-NH-CH(CH_3)COOC_2H_5$, krystallisirt in kleinen, bei 65,5° schmelzenden, in Wasser nicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwer, in heifsem Alkohol und Ligroïn, sowie in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslichen Wärzchen; er wird durch Verseifen mit Kali im Dampfstrome in die *α-Naphtalidopropionsäure*, $C_{10}H_7NHCH(CH_3)COOH$, übergeführt, welche besser durch Erhitzen von Brompropionsäure mit α-Naphtylamin gewonnen wird. Sie bildet aus Benzol krystallisirt farblose, bei 161° schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform, Soda und verdünnter Salzsäure leicht lösliche Schüppchen. Die Salze der Säure sind in viel Wasser fast alle

löslich; nur das Mercuro-, Blei- und Silbersalz machen eine Ausnahme. Letzteres zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Bei der Destillation geht die α-Naphtalidopropionsäure in das zuletzt von Helwig[1]) beschriebene, unter 771 mm Druck bei 303 bis 305° siedende *Aethyi-α-naphtylamin* über, dessen *salzsaures Salz* in Warzen vom Schmelzpunkte 201° krystallisirt. Beim Erhitzen von Brompropionsäure-Aethyläther mit β-Naphtylamin erhält man, freilich nicht glatt, den *β-Naphtalidopropionsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_7NHCH(CH_3)COOC_2H_5$, sondern daneben noch bei 172° schmelzendes *Dinaphtylamin*[2]), $C_{10}H_7NHC_{10}H_7$; ersterer, welcher zwischen 84 und 85° schmilzt, wurde daher durch Erhitzen von Brompropionsäure-Aethyläther (100 g) mit β-Naphtylamin (80 g) und calcinirter Soda (70 g) auf 160 bis 165° dargestellt, sowie mit wässeriger Kalilauge zu *β-Naphtalido-α-propionsäure*, $C_{10}H_7NHCH(CH_3)COOH$, verseift, welche unter geringer Gasentwickelung bei 170 bis 171° schmilzt, sowie in Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und kaltem Wasser nicht, in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol, Aether wenig, in heifsem Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht, in Mineralsäuren in der Wärme sehr leicht löslich ist. Von ihren Salzen sind die der Erdalkalien und dasjenige des Magnesiums leicht, das Silber-, Zink-, Kobalt-, Nickel- und Cadmiumsalz in kaltem Wasser gröfstentheils löslich. Das Mercurisalz ist löslich, dagegen das Mercurosalz und das Bleisalz sind schwer löslich. Das anfangs hellgrün gefällte Kupfersalz färbt sich schnell dunkel. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Bei der Destillation giebt die β-Naphtalido-α-propionsäure das schon von Bamberger und Müller[3]), sowie von Henriques[4]) beschriebene, unter 760 mm Druck zwischen 315 und 316° siedende *Aethyl-β-naphtylamin*, $C_{10}H_7NHC_2H_5$, dessen *salzsaures Salz* bei 230 bis 233° schmelzende Blättchen bildet. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid liefert die β-Naphtalido-α-propionsäure zwei Producte, nämlich bei 269° schmelzendes *β-Dinaphtyl-α,γ-dimethyl-β,δ-diacipiperazin* und die farblosen,

[1]) JB. f. 1889, 989 ff.; vgl. JB. f. 1857, 390. — [2]) JB. f. 1883, 742 f. — [3]) JB. f. 1889, 982 ff. — [4]) JB. f. 1883, 790 f.

schiefwinkeligen, bei 199 bis 200° schmelzenden Prismen von *Acetyl-β-naphtalidopropionsäure*, $C_{10}H_7N(COCH_3)CH(CH_3)COOH$, welche in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff nicht, in Wasser und verdünnter Salzsäure schwer, in Aceton, Eisessig, Alkohol, Chloroform, Aether und heifsem Benzol leicht löslich ist.

C. A. Bischoff und N. Mintz[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Derivate der α-Amidonormalbuttersäure*. Die schon früher von Nastvogel[2]) dargestellte *Anilidonormalbuttersäure*, $C_6H_5NHCH(C_2H_5)COOH$, wurde durch Erhitzen von Brombuttersäure (83 g) mit Anilin (93 g) und Wasser (100 g) gewonnen. Sie schmilzt bei 143°; die wässerige Lösung ihres Ammoniumsalzes giebt nur mit Mercuro-, Bleisalz und Silbernitrat krystallinische Fällungen. Das Silbersalz ist in kaltem, das Bleisalz in heifsem Wasser, das Mercurosalz schwer darin löslich. Mit Kobalt-, Nickel-, Cadmium-, Mangan- und Mercurosalzen giebt die Säure nur schwache Trübungen, mit Kupfersulfat eine intensiv grüne Färbung, aber keine Fällung. Bei der Destillation geht die Anilidonormalbuttersäure in das unter 750 mm Druck bei 216 bis 220° siedende *normal-Propylanilin*, $C_6H_5-NH-CH_2C_2H_5$, über, welches beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das unter 769 mm Druck bei 266 bis 267° siedende, in schön ausgebildeten monoklinen, sechsseitigen Tafeln vom Schmelzpunkte 49° krystallisirende *Acetnormalpropylanilin*[3]), $C_6H_5N(COCH_3)CH_2C_2H_5$, umgewandelt wird. Die durch Erhitzen der Anilidonormalbuttersäure mit Acetylchlorid entstehende *Acetanilidonormalbuttersäure*, $C_6H_5N(COCH_3)CH(C_2H_5)COOH$, bildet drusenförmig vereinigte, schön ausgebildete, bei 118° schmelzende, in Ligroïn und kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser und Benzol, sowie in Chloroform und heifser Salzsäure leicht lösliche Prismen. Die Salze sind sämmtlich in viel Wasser löslich. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht. Von den von Nastvogel[4]) aus der α-Anilidonormalbuttersäure gewonnenen Diacipiperazinen mit den Schmelzpunkten 260°; 163°; 145°; 194 bis 200° wurde das bei

---

[1]) Ber. 1892, 2314. — [2]) JB. f. 1889, 1085; f. 1890, 1049 ff. — [3]) JB. f. 1888, 1075 ff. und 1713 f. — [4]) JB. f. 1890, 1051 ff.

260° schmelzende Piperazin als Paraderivat, das bei 145° schmelzende dagegen als Antiderivat bezeichnet, ferner das Paraderivat auch durch Kochen von Brombuttersäureanilid mit alkoholischem Kali erhalten. Dasselbe wurde durch wässeriges Kali in die Antimodification übergeführt und diese mittelst alkoholischem Kali wieder in die Paramodification zurückverwandelt. — *α,o-Toluidonormalbuttersäure-Aethyläther*, $CH_3-C_6H_4-NHCH(C_2H_5)COOC_2H_5$, durch Erhitzen von α-Bromnormalbuttersäureäther (40 g) mit Orthotoluidin (50 g) dargestellt, bildet eine hellgelbe, unter 762 mm Druck bei 278° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,019 bei 20° gegen Wasser von 20°. Bei der Verseifung mit wässerigem Kali im Dampfstrome geht er in die *α,o-Toluidonormalbuttersäure*, $CH_3-C_6H_4-NHCH(C_2H_5)COOH$, über, welche durchsichtige, längliche, bei 84° schmelzende, in Ligroïn, kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig schwer, in den genannten Lösungsmitteln in der Hitze, sowie auch in Alkohol, Aether, Aceton, wässerigen Mineralsäuren und Alkalien leicht lösliche Prismen vorstellt. Durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wird sie in die *α-Acetyl-o-toluidonormalbuttersäure*, $CH_3-C_6H_4-N(COCH_3)CH(C_2H_5)COOH$, umgewandelt, welche in undeutlich ausgebildeten, zwischen 114 und 116° schmelzenden, in Wasser, Aether, Benzol und kaltem Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton und heifsem Schwefelkohlenstoff leicht, in verdünnten Mineralsäuren schwer, in Ligroïn fast nicht löslichen Krystallen erhalten wird. — Bei der Destillation der o-Toluidobuttersäure spaltet sich Kohlensäure ab und es entsteht *normal-Propyl-o-toluidin*, $CH_3CH_2CH_2NHC_6H_4CH_3$, welches ein in Wasser unlösliches, schwach gefärbtes, unter 766 mm Druck bei 230° siedendes Oel vorstellt. Wird die Erhitzung der o-Toluidobuttersäure langsam von 120° auf 180° gesteigert, so scheint auch hier Piperazinbildung vor sich zu gehen. — *α,p-Toluidonormalbuttersäure-Aethyläther*, $CH_3C_6H_4NHCH(C_2H_5)COOC_2H_5$, durch Erhitzen von 4 Thln. α-Bromnormalbuttersäureäther mit 5 Thln. Paratoluidin auf 105° dargestellt, krystallisirt in grofsen, farblosen, durchsichtigen, bei 30,5° schmelzenden, in allen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser fast gar nicht löslichen Prismen

und giebt bei der Verseifung die glänzende, zwischen 153 und 156° schmelzende, in Wasser, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer, in Aceton wenig, in Alkohol, Aether, Eisessig und verdünnten Mineralsäuren leicht lösliche, Blättchen bildende *α,p-Toluidonormalbuttersäure*, $CH_3C_6H_4NHCH(C_2H_5)COOH$. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Mercurichlorid und Mangansulfat eine schwache Trübung, mit Zink-, Kobalt-, Nickel- und Cadmiumsalzen krystallinische, in Wasser lösliche Niederschläge. Ihr Mercuro- und Bleisalz sind erst in der Wärme in Wasser löslich. Auch das Kupfersalz ist ein sehr leicht löslicher, grüner Niederschlag. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Bei der Destillation geht die α-Paratoluidonormalbuttersäure in ein hellgelbes, bald dunkler werdendes, unter 761 mm Druck bei 235° siedendes Oel von angenehm kümmelartigem Geruch, nämlich das *normal-Propyl-p-toluidin*, $CH_3C_6H_4NHCH_2CH_2CH_3$, über. Die beim Erhitzen der α-Paratoluidonormalbuttersäure mit Essigsäureanhydrid sich bildende *Acetyl-α,p-Toluidonormalbuttersäure*, $CH_3C_6H_4N(COCH_3)CH(C_2H_5)COOH$, wird in Krystallen von nadelförmigem Habitus erhalten, schmilzt bei 149° und ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Schwefelkohlenstoff und heifsem Wasser schwer, in Ligroïn nicht, in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte schwer, in der Hitze leichter, in concentrirten Säuren, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig leicht löslich. Neben ihr werden in geringer Menge noch die beiden geometrisch-isomeren *Di-p-tolyl-α,γ-diäthyl-β,δ-diacipiperazine*, $C_{22}H_{26}N_2O_2$, gewonnen, von denen die bei 256° schmelzende Modification in grofsen, scharfkantigen Prismen, die bei 204 bis 210° schmelzende dagegen in Nadeln krystallisirt. Beide sind in Wasser und Ligroïn unlöslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht, ebenso in Benzol und Chloroform leicht, sowie in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich löslich. *α-Naphtalidonormalbuttersäure-Aethyläther*, durch Erhitzen von Bromnormalbuttersäureäther (25 g) mit α-Naphtylamin (36,6 g) auf 165° dargestellt, bildet weifse, seideglänzende, bei 80° schmelzende, in Wasser und Ligroïn schwer, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig

leicht lösliche Nadeln; er wird durch concentrirtes, wässeriges Kali im Dampfstrome zu *α-Naphtalidonormalbuttersäure*, $C_{10}H_7NHCH(C_2H_5)COOH$, verseift. Dieselbe entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Brombuttersäure (50 g) mit α-Naphtylamin (86 g), und zwar in kleinen, schiefwinkeligen, bei 126° unter geringer Gasentwickelung schmelzenden, in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig, verdünnten Mineralsäuren, Alkalien, concentrirter Schwefelsäure leicht löslichen Täfelchen, welche in Ligroïn und Wasser unlöslich sind. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Zink-, Mangan-, Kobalt-, Nickelsalzen krystallinische, in Wasser leicht lösliche, mit Mercuro- und Bleisalzen schwer lösliche, mit Cadmium- und Kupfersalzen, sowie mit Kalialaun in Wasser theilweise lösliche Niederschläge. Das Kupfersalz ist zeisiggrün; das krystallinische Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen auf 200° geht die α-Naphtalidonormalbuttersäure unter Kohlensäureentwickelung in das ein hellgelb gefärbtes, unter 771 mm Druck bei 316 bis 318° siedendes Oel vorstellendes *normal-Propyl-α-naphtylamin*, $C_{10}H_7NHCH_2CH_2CH_3$, über. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verwandelt die α-Naphtalidonormalbuttersäure sich in die, kleine, bei 93 bis 94° schmelzende Blättchen bildende *Acetyl-α-naphtalidonormalbuttersäure*, $C_{10}H_7-N(COCH_3)-CH(C_2H_5)COOH$. Der endlich durch Erhitzen von Brombuttersäureäther (25 g) mit β-Naphtylamin (36,6 g) auf 165° gewonnene *β-Naphtalidonormalbuttersäure-Aethyläther*, $C_{10}H_7NHCH(C_2H_5)COOC_2H_5$, siedet unter 43 mm Druck unzersetzt bei 264°, und bildet kleine, aus Prismen bestehende, bei 69° schmelzende Wärzchen. Das bei der Reaction als Nebenproduct entstehende *β-Dinaphtylamin* schmilzt bei 172°. Die *β-Naphtalido-α-normalbuttersäure*, $C_{10}H_7NHCH(C_2H_5)COOH$, welche durch Verseifung jenes Esters und auch beim Erhitzen von Brombuttersäure mit β-Naphtylamin gewonnen wird, krystallisirt aus Alkohol in undeutlich ausgebildeten, bei 158° unter geringer Gasentwickelung schmelzenden Aggregaten; sie ist in kaltem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser schwer, in Ligroïn nicht, in Aether, heifsem Benzol und Chloroform etwas, in Aceton, Eisessig, absolutem Alkohol, verdünnten Säuren, Alkalien und concentrirter

Schwefelsäure leicht löslich. Die Salze, mit Ausnahme der Calcium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumverbindungen, sind in Wasser schwer löslich. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Das Kupfersalz ist zeisiggrün gefärbt. Bei der Destillation geht die β-Naphtalido-α-normalbuttersäure unter Kohlensäureabspaltung in das ein anfangs gelbliches, bald dunkelrothbraun werdendes, fast geruchloses, unter 761 mm Druck bei 322 bis 324° siedendes Oel vorstellendes *normal-Propyl-β-naphtylamin*, $C_{10}H_7NHCH_2CH_2CH_3$, über. — Wegen der Neigung der beiden oben beschriebenen Naphtalidobuttersäuren, beim Erhitzen Kohlensäure abzuspalten, wurden die aus ihnen zu erwartenden *α,γ-Diacipiperazine* nicht dargestellt. Dieselben können aber, wenigstens in den Paramodificationen, aus den Säuren durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten werden.

C. A. Bischoff und N. Mintz [1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Anilidoïsobuttersäuren*. Aus dem von Bischoff [2]) schon dargestellten Anilidoïsobuttersäure-Aethyläther gelang es Ihnen, nach Verseifung desselben mit Kali im Wasserdampfstrome durch fractionirte Fällung mit Salzsäure zwei verschiedene Anilidoisobuttersäuren abzuscheiden, welche bei 181 bis 184° und bei 140 bis 142° schmolzen. Die bei 182 bis 184° schmelzende Säure, welche mit *β-Anilidoïsobuttersäure*, $C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)COOH$, bezeichnet wurde, erwies sich als völlig identisch mit der von Tiemann [3]) dargestellten Anilidoïsobuttersäure; sie krystallisirte aus Wasser in langen, concentrisch gruppirten, in Benzol, Aceton, concentrirter Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff leicht, in Chloroform und Aether weniger, in Ligroïn fast nicht löslichen Nadeln. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid geht sie in kleine, farblose Blättchen der bei 173 bis 175° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, heifsem Benzol leicht, in heifsem Wasser und Salzsäure nur wenig, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn fast nicht löslichen *β-Acetylanilidoïsobuttersäure*, $C_6H_5N(COCH_3)CH_2CH(CH_3)COOH$, über. Die wässerige Lösung des β-anilidoïsobuttersauren Ammoniums wird durch Metallsalz-

---

1) Ber. 1892, 2326. — 2) JB. f. 1891, 1746 ff. — 3) JB. f. 1882, 833 f.

lösungen nicht gefällt. Bei der Destillation spaltet sich die β-Anilidoïsobuttersäure in Anilin und einen lactonartigen Körper von der Formel $C_{14}H_{17}NO_3$, welcher entweder als α-Oxyisobuturyl-β-anilidoïsobuttersäurelacton oder als β-Oxyisobuturyl-β-anilidoïsobuttersäurelacton aufzufassen ist. Derselbe schmilzt bei 120° und ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und concentrirter Schwefelsäure. In Eisessig ist er in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich, ebenso in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, in kaltem Aether ist er wenig, in heifsem etwas leichter, in Ligroïn und Wasser fast gar nicht löslich. In verdünnter Salzsäure löst er sich, in der Kälte wenig, in der Hitze leichter, scheidet sich aber beim Erkalten sofort wieder ab. — Das bei 140 bis 142° schmelzende Verseifungsproduct des Anilidobuttersäureäthers, welcher als *α-Anilidoïsobuttersäure*, $C_6H_5NHC(CH_3)_2COOH$, bezeichnet wird, krystallisirt aus Chloroform in schmalen, concentrisch gruppirten, unter Gasentwickelung bei 142° schmelzenden, in Ligroïn nicht, in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslichen Prismen. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Kobalt-, Nickel-, Mangan-, Zink- und Cadmiumsalzlösungen krystallinische, in Wasser lösliche Fällungen, mit Mercuro- und Bleisalzlösungen krystallinische, in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Die Silberfällung wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Kupfersulfat erzeugt eine tiefgrüne Färbung. Bei der Destillation geht die α-Anilidoïsobuttersäure unter Kohlensäureabspaltung in das schon von Pictet und Crépieux[1]) beschriebene *Isopropylanilin*, $C_9H_{13}N$, über, welches ein hellgelbes, bald dunkel werdendes, unter 772 mm Druck zwischen 215 und 218° siedendes, pfeffermünzähnlich riechendes Oel vorstellt.

A. Tigerstedt[2]) berichtete über die *Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Anilide, Toluide und Naphtalide der α-Brompropion-, -normalbutter- und -isobuttersäure.* Die als Ausgangsmaterial dienenden gebromten Säureanilide etc. wurden durch

---

[1]) JB. f. 1888, 1718 ff. — [2]) Ber. 1892, 2919.

Versetzen der Base (2 Mol.) in Chloroform- oder Toluollösung mit einer Lösung des gebromten Säurebromids in Chloroform resp. Toluol unter Kühlung, Auswaschen des abgeschiedenen Bromhydrats mit Wasser und Umkrystallisiren des gebildeten Anilids, Toluids oder Naphtalids nach dem Abdestilliren des Chloroforms resp. Toluols aus Aether, Chloroform oder Alkohol dargestellt. Das *α-Monobrompropionsäureanilid*, $C_6H_5NHCOCHBrCH_3$, krystallisirt aus Aether in 8 bis 15 mm langen, farblosen, bei 99° schmelzenden, in Ligroïn schwer, in Chloroform, Aether, Alkohol und Benzol leichter löslichen Stäbchen und liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali drei Körper, nämlich zwei geometrisch isomere *Diphenyl-α,γ-diaci-β,δ-dimethylpiperazine*, von denen die Para-Modification bei 183,5°, die Anti-Modification bei 172 bis 173° schmilzt, und daneben das bei 62 bis 63° schmelzende *α-Aethoxypropionsäureanilid* [1]). Das *α-Monobrompropionsäure-o-toluid*, $C_7H_7NHCOCHBrCH_3$, bildet feine, verfilzte, bei 131° schmelzende, in Ligroïn nicht, in Alkohol und Benzol leichter, in Aether und Chloroform leicht lösliche Nadeln. Es giebt beim Behandeln mit alkoholischem Kali zwei geometrisch isomere *Di-o-tolyl-α,γ-diaci-β,δ-dimethylpiperazine*, $CH_3C_6H_4N[-CO-CH(CH_3)-, -CH(CH_3)-CO-]NC_6H_4CH_3$, wovon die Para-Modification bei 183 bis 184° schmilzt und glänzende, in Wasser wie Ligroïn nicht, in Aether schwer, in Alkohol oder Chloroform leichter lösliche Blättchen bildet, während die bei 155 bis 162° schmelzende Anti-Modification in kleinen Wärzchen erhalten wird, welche in allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich sind als die Para-Modification. Das in glänzenden, bei 125° schmelzenden, in Chloroform und Alkohol leicht, in Benzol und Aether wenig, in Ligroïn nicht löslichen Blättchen krystallisirende *α-Monobrompropionsäure-p-toluid*, $C_{10}H_{12}NOBr$, liefert ebenfalls bei der Einwirkung von alkoholischem Kali zwei geometrisch isomere, mit den aus der p-Toluidopropionsäure [2]) erhaltenen identische *p-Ditolyl-α,γ-diaci-β,δ-dimethylpiperazine*, wovon die Para-Modification lange, bei 248° schmelzende, in Chloroform leicht, in Benzol und Alkohol wenig, in

---

1) Siehe diesen JB., S. 1884. — 2) Siehe daselbst, S. 1886.

Aether, Ligroïn und Wasser nicht lösliche Nadeln bildet, während die Anti-Modification bei 191 bis 202° schmelzende Prismen von rhombischem Querschnitt vorstellt, welche etwas bedeutender löslich sind wie die Para-Verbindung. Das feine, zu Büscheln verwachsene, bei 158° schmelzende, in Alkohol leicht, in Chloroform, Benzol und Aether schwer lösliche, Nädelchen vorstellende *α-Monobrompropionsäure-α-naphtalid*, $C_{13}H_{12}NOBr$, giebt bei der Behandlung mit alkoholischem Kali nur *ein α-Dinaphtyl-α,γ-diaci-β,δ-dimethylpiperazin*, $C_{26}H_{22}N_2O_2$, welches in kleinen, schiefwinkeligen, in Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol und Aether schwer, in Ligroïn nicht löslichen, bei 220 bis 224° schmelzenden Tafeln erhalten wird. Als Nebenproducte entstehen dabei noch ein aus Benzol in rhombischen Tafeln krystallisirender, unter Gasentwickelung bei 140° schmelzender, zwischen 150 und 160° wieder fest werdender und dann bei 200 bis 210° schmelzender *Körper*, sowie eine in Aether und Chloroform unlösliche, zwischen 207 und 209° schmelzende *Verbindung* von der Formel $C_{11}H_{11}NO_2$. — Das in feinen, perlmutterglänzenden, bei 174° schmelzenden, in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether und Benzol schwer, in Ligroïn nicht löslichen Nadeln krystallisirende *α-Monobrompropionsäure-β-naphtalid*, $C_{13}H_{12}NOBr$, wird durch alkoholisches Kali ebenfalls nur in *ein β-Dinaphtyl-α,γ-diaci-β,δ-dimethylpiperazin*, $C_{26}H_{22}N_2O_2$, übergeführt, welches kleine, bei 268 bis 270° schmelzende, in Alkohol und Chloroform schwer, in Wasser, Aether und Ligroïn nicht lösliche Nädelchen bildet. Neben diesem entsteht noch ein bräunlicher Körper vom Schmelzpunkte 150 bis 156° und eine in farblosen, feinen, bei 191 bis 193° schmelzenden, in Aether schwer, in Chloroform leichter löslichen Nädelchen krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{11}H_{11}NO_2$. — Das lange, feine, bei 98° schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Benzol ziemlich leicht, in Ligroïn und Wasser nicht lösliche Nadeln vorstellende *α-Monobrom-n-buttersäureanilid*, $C_6H_5NHCOCHBrCH_2CH_3$, giebt mit alkoholischem Kali behandelt nur *ein* bei 268° schmelzendes, mit dem aus Anilidobuttersäure [1]) gewonnenen identisches

[1]) Siehe diesen JB., S. 1888 f.

Diacipiperazin. — Das in gut ausgebildeten, nadeligen, bei 109° schmelzenden, in Chloroform leicht, in Benzol, Aether und Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Ligroïn schwer löslichen Aggregaten erhaltene *α-Monobrom-n-buttersäure-o-toluid*, $C_{11}H_{14}NOBr$, wird durch alkoholisches Kali in zwei geometrisch isomere *Di-o-tolyl-α,γ-diaci-β,δ-diäthylpiperazine*, $CH_3C_6H_4N[-CO-CH(C_2H_5)-, -CH(C_2H_5)-CO-]NC_6H_4CH_3$, übergeführt, wovon die Para-Modification kleine, durchsichtige, rechtwinkelige, bei 218° schmelzende, in Chloroform leicht, in Benzol und Alkohol ziemlich leicht, in Aether und Ligroïn nicht lösliche Prismen bildet, die Anti-Modification in feinen Stäbchen vom Schmelzpunkte 178 bis 180° erhalten wird, welche sich in den meisten Mitteln etwas mehr lösen wie die Para-Modification. Die Trennung der beiden Isomeren gelang durch Behandeln mit Alkohol und Wasser. — Das *α-Monobrom-n-buttersäure-p-toluid*, $C_{11}H_{14}NOBr$, welches in den Gypskrystallen ähnlichen Prismen erhalten wird, bei 92,5° schmilzt, sowie in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroïn schwer löslich ist, liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali ebenfalls zwei geometrisch isomere, mit den aus p-Toluidobuttersäure [1]) erhaltenen identische *Diacipiperazine*, von denen die Para-Modification feine, bei 254 bis 256° schmelzende, in Alkohol, Aether und Chloroform schwer lösliche Prismen vorstellt, die Anti-Modification kleine, durchsichtige, bei 207 bis 217° schmelzende Prismen bildet, welche leichter löslich sind als die Para-Modification. Die Trennung der beiden Isomeren wurde durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Aether erzielt. — Das *α-Monobrom-n-buttersäure-α-naphtalid*, $C_{14}H_{14}NOBr$, welches in 15 bis 20 mm langen, durchsichtigen, bei 151° schmelzenden, in Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in Aether wenig, in Alkohol schwer, in Ligroïn nicht löslichen Nadeln krystallisirt, giebt bei dem Behandeln mit alkoholischem Kali ein bei 287 bis 289° schmelzendes *Diacipiperazin*, $C_{28}H_{26}N_2O_2$, welches als farblose, krystallinische, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr schwer, in Ligroïn und Wasser nicht lösliche Masse erhalten

[1]) Siehe diesen JB., S. 1890.

wird. Daneben entstehen feine, in allen Lösungsmitteln, aufser Wasser und Ligroïn, leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 79 bis 80°, nämlich *α-Aethoxybuttersäure-α-naphtalid*, $C_{10}H_7NHCOCH(OC_2H_5)C_2H_5$. — Das feine, zusammengewachsene, bei 134° schmelzende, in Alkohol leicht, in Aether, Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in Ligroïn nicht lösliche, Nädelchen bildende *α-Monobrom-n-buttersäure-β-naphtalid*, $C_{14}H_{14}NOBr$, liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali die Para-Modification des erwarteten *Diacipiperazins*, $C_{28}H_{26}N_2O_2$, welche sehr feine, kleine, bei 304 bis 306° schmelzende, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadeln vorstellt und durch Kochen mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge in die Anti-Modification umgelagert wird, welche mikroskopisch kleine, bei 246 bis 247° schmelzende, in Chloroform und Aceton leicht, in Alkohol, Benzol und Eisessig schwer, in Aether, Ligroïn und Wasser nicht lösliche Stäbchen bildet. Das als Nebenproduct hierbei entstehende *α-Aethoxybuturyl-β-naphtalido-α-buttersäure-β-naphtalid* krystallisirt in kleinen, bei 106 bis 110° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in heifsem Wasser und Ligroïn ziemlich leicht löslichen Nadeln. — Das schon früher von C. A. Bischoff[1]) beschriebene, bei 80 bis 82,5° schmelzende *α-Monobromisobuttersäureanilid*, $C_6H_5NHCOCBr(CH_3)_2$, wird durch alkoholisches Kali in das in schönen, rechtwinkeligen, bei 132 bis 133° schmelzenden, in allen Lösungsmitteln, aufser in Wasser, leicht löslichen Stäbchen krystallisirende *α-Oxyisobuttersäureanilid*, $C_6H_5NHCOC(OH)(CH_3)_2$, neben dem zwischen 57 und 62° schmelzenden *Aethoxyisobuttersäureanilid*, $C_{12}H_{17}NO_2$, übergeführt. Das gröfsere, bei 63° schmelzende, in Chloroform, Alkohol und Aether leicht, in Benzol ziemlich leicht, in Ligroïn schwer lösliche, Spiefse vorstellende *α-Monobromisobuttersäure-o-toluid*, $C_{11}H_{14}NOBr$, giebt beim Behandeln mit alkoholischem Kali eine in feinen, langen, zusammengewachsenen, bei 115 bis 116° schmelzenden, in Wasser und Ligroïn nicht, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslichen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche wahrscheinlich *Isobuttersäure-*

---

[1]) JB. f. 1891, 1746 ff.

toluid ist. Daneben entstehen grofse Spiefse vom Schmelzpunkte 57°, die in verdünntem Alkohol und Ligroïn schwer, in Benzol ziemlich leicht, in Chloroform, Aether und Aceton leicht löslich sind: *α-Aethoxyisobuttersäure-o-toluid*, $C_{13}H_{19}NO_2$. — Das in kleinen, feinen, bei 90° schmelzenden, in Chloroform, Aether, Benzol und Alkohol leicht, in Ligroïn schwer löslichen Prismen krystallisirende *α-Monobromisobuttersäure-p-toluid*, $C_{11}H_{14}NOBr$, wird durch alkoholisches Kali in das *Kaliumsalz des α-Oxyisobuttersäure-p-toluids* umgewandelt, welches in farblosen, schönen, in Alkohol, Aether und Chloroform löslichen Tafeln erhalten wird. Das *α-Oxyisobuttersäure-p-toluid*, $C_{11}H_{15}NO_2$, selbst bildet kleine, bei 132 bis 133° schmelzende, in Aether, Chloroform, Alkohol und heifsem Wasser (woraus es in glänzenden Blättchen krystallisirt) lösliche Würfel. — Das in feinen, bei 116° schmelzenden, in Chloroform und Alkohol leicht, in Aether und Benzol wenig, in Ligroïn schwer löslichen Nadeln gewonnene *α-Monobromisobuttersäure-α-naphtalid*, $C_{14}H_{14}NOBr$, giebt beim Behandeln mit alkoholischem Kali das schöne, längliche, bei 74 bis 76° schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht, in Ligroïn ziemlich leicht, in Wasser nicht lösliche, Prismen vorstellende *α-Aethoxyisobuttersäure-α-naphtalid*, $C_{16}H_{19}NO_2$. Das *α-Monobromisobuttersäure-β-naphtalid*, $C_{14}H_{14}NOBr$, endlich krystallisirt in feinen, bei 135° schmelzenden, in Benzol, Aether und Chloroform leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Ligroïn nicht löslichen Stäbchen. Aus dem Einwirkungsproduct von alkoholischem Kali auf dasselbe wurden drei Körper isolirt: 1. das feine, bei 157 bis 159° schmelzende, in Chloroform und Alkohol leicht, in Benzol und Aether ziemlich leicht, in Ligroïn und Wasser nicht lösliche, Blättchen bildende *α-Oxyisobuttersäure-β-naphtalid*, $C_{14}H_{15}NO_2$; 2. das sehr lange, breite, dünne, bei 50° schmelzende, in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht lösliche, Nadeln vorstellende *α-Aethoxyisobuttersäure-β-naphtalid*, $C_{16}H_{19}NO_2$, und 3. das *α-Aethoxyisobuturyl-β-naphtalido-α-isobuttersäure-β-naphtalid*, $C_{30}H_{32}N_2O_3$, welches bei 156 bis 165° schmilzt und in seinen Eigenschaften der analogen Verbindung der normalen Buttersäure ähnlich ist.

C. A. Bischoff und A. Hausdörfer[1]) stellten einige *Derivate* der *Anilido- und o-Toluidoëssigsäure* dar. Den schon von P. J. Meyer[2]) erhaltenen *Anilidoëssigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5NHCH_2COOC_2H_5$, erhielten Sie durch einstündiges Erhitzen von Chloressigäther (100 g) mit Anilin (150 g) auf dem Wasserbade. Derselbe krystallisirt aus Ligroïn in schönen, grofsen, bei 58° schmelzenden Blättern, siedet nicht ganz unzersetzt bei 273 bis 274°, ist sehr flüchtig und wird durch concentrirte Alkalilauge zu der schon früher[3]) beschriebenen *Anilidoëssigsäure* verseift, welche sich beim raschen Destilliren fast vollständig in Kohlensäure und Methylanilin zersetzt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht die Anilidoessigsäure in die schon von Rebuffat[4]), A. Hausdörfer[5]), sowie Paal und Otten[6]) beschriebene, bei 194 bis 195° schmelzende *Acetanilidoëssigsäure*, $CH_3CON(C_6H_5)CH_2COOH$, über, erst beim längeren Erhitzen auf 160 bis 180° wird neben der Acetylsäure auch etwas Diphenyl-α,γ-diacipiperazin gebildet. Das durch Erhitzen von Phenylimidodiëssigsäure (2 g) mit Essigsäureanhydrid (3 g) erhaltene *Phenylimidodiëssigsäureanhydrid*, $C_6H_5N(-CH_2-CO-, -CH_2-CO-)O$, krystallisirt in langgestreckten, bei 148° schmelzenden, in der Kälte in Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig, concentrirter Schwefelsäure, Natronlauge und Ammoniak, in der Wärme in Schwefelkohlenstoff, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslichen, in Ligroïn schwer löslichen Tafeln. Beim Kochen des Anhydrids mit Wasser wird die Säure regenerirt. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° geht dasselbe ferner in das schon früher beschriebene, bei 211 bis 213° schmelzende Monoanilid[7]) über, bei der Destillation verwandelt es sich unter Kohlensäure- und Kohlenoxydentwickelung in das von Hübner[8]) schon dargestellte, bei 208 bis 209° siedende, ein farbloses Oel vorstellende Dimethyl-p-toluidin. Durch Eintragen von Anilidoëssigsäureanilid (5 g) in eine Lösung von Natrium (0,5 g) in absoluten

---

[1]) Ber. 1892, 2270. — [2]) JB. f. 1875, 731 f. — [3]) JB. f. 1890, 1029 f. — [4]) JB. f. 1887, 1590 f. — [5]) JB. f. 1889, 1085 ff. — [6]) JB. f. 1890, 963 f. — [7]) JB. f. 1889, 1085 ff. — [8]) JB. f. 1884, 709 ff.

Alkohol (12 g) und Behandeln der so erhaltenen Lösung unter Kühlung mit einer Benzollösung von Phosgen (4,5 g) wurde ein Oel erhalten, welches wahrscheinlich den Ester, $C_6H_5NHCOCH_2N(C_6H_5)COOC_2H_5$, vorstellt. Mittelst concentrirter, wässeriger Kalilauge verseift, liefs sich aus dem Verseifungsproducte durch Salzsäure *Diphenylhydantoïn*, $C_{15}H_{12}N_2O_2$, fällen, welches glänzende, farblose, bei 139° schmelzende, in Chloroform und Benzol leicht, in heifsem Aether und Alkohol ziemlich schwer, in Ligroïn sehr schwer lösliche Blättchen bildet. — Der schon von A. Ehrlich[1]) dargestellte *o-Toluidoëssigsäure-Aethyläther*, $CH_3C_6H_4NHCH_2COOC_2H_6$, wurde durch Erhitzen von Chloressigäther (100 g) mit o-Toluidin (175 g) als wasserklares, unter 746 mm Druck bei 281° siedendes Oel vom spec. Gewicht 1,058 bei 20° gewonnen. Die dem Ester entsprechende o-Toluidoëssigsäure[2]) ist schon früher beschrieben. Durch Erhitzen mit Toluidin (1 Mol.) auf 170 bis 175° wurde dieselbe sodann (1 Mol.) in *Tolylglycintoluid* übergeführt, welches, wie schon Letzterer (l. c.) angiebt, bei 92° schmilzt und bei der Destillation in den von Neville und Winther[3]) beschriebenen, bei 243° schmelzenden *o-Ditolylharnstoff*, $C_7H_7NHCONHC_7H_7$, übergeht. Beim Erhitzen mit Phosgen in Benzollösung auf 170 bis 175° geht das Tolylglycintoluid in *Di-o-tolylhydantoïn*, $CH_3H_6H_4NCH_2CONC_6H_4CH_3$, (mit —CO— zwischen den beiden N) über, welches ein feines, krystallinisches, in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Nitrobenzol und Anilin ganz unlösliches, in Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Hitze theilweise lösliches, nach vorherigem Erweichen bei 273 bis 275° unter intensiver Rothfärbung schmelzendes Pulver vorstellt. Beim Erhitzen von Orthotolylglycin (5 g) mit Essigsäureanhydrid (4 g) auf 180° entstand nur sehr wenig Piperazin, dagegen der Hauptsache nach in langgestreckten, farblosen, unvollständig ausgebildeten Tafeln krystallisirendes, bei 210 bis 212° schmelzendes, in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroïn, kaltem Aether und verdünnten Mineralsäuren schwer, in heifsem Aether und Chloro-

---

[1]) JB. f. 1883, 1041 f. — [2]) JB. f. 1889, 1082 ff. — [3]) JB. f. 1879, 348 f.

form ziemlich leicht, in heifsem, 50procentigem Alkohol, Aceton und Eisessig leicht lösliches *Acetorthotolylglycin*, $CH_3C_6H_4N(COCH_3)CH_2COOH$. — Das schon früher von den Ersteren durch Erhitzen des o-Tolylglycins dargestellte *Di-o-tolyl-α,γ-diacipiperazin* [1]), $CH_3C_6H_4N(-CH_2-CO-, -CO-CH_2-)NC_6H_4CH_3$, wurde auch durch Erhitzen des o-Tolylglycins mit Essigsäureanhydrid auf 138° erhalten. Von Zink und Salzsäure, sowie ebenso von Natriumamalgam und Essigsäure wird es nicht angegriffen, auch von alkoholischem Ammoniak nicht verändert; dagegen durch Einwirkung von Amylalkohol und metallischem Natrium bis zu Tolylglycin gespalten. — *o-Tolylimidodiëssigsaures Ammonium*, $CH_3C_6H_4N(CH_2COONH_4)_2$, wurde durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von o-Tolylimidodiëssigsäure [2]) in mit Ammoniak gesättigtem, absolutem Alkohol in Form sechsseitiger, regelmäfsiger, zwischen 158 und 160° unter Gasentwickelung schmelzender, in Wasser sehr leicht, in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln nicht, in kaltem, absolutem Alkohol schwer, in heifsem, absolutem und in verdünntem Alkohol leicht löslicher Tafeln gewonnen. Das auf Zusatz von concentrirtem Ammoniak zu der wässerig-ammoniakalischen Lösung der o-Tolylimidodiëssigsäure ausfallende *o-Tolylimidodiëssigsäurediamid*, $CH_3C_6H_4N(CH_2CONH_2)_2$, bildet weifse, glänzende, zwischen 163 und 164° schmelzende, in kaltem Wasser wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Alkalien und Natriumcarbonat schwer, in Mineralsäuren, Eisessig, heifsem Wasser, Alkohol oder Aceton ziemlich leicht lösliche Blättchen. Durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen auf 165° wird das o-tolylimidodiëssigsaure Ammonium in *o-Tolylimidodiëssigsäureimid*, $CH_3C_6H_4N(-CH_2-CO-, -CH_2-CO)NH$, umgewandelt, welches in glänzenden, weifsen, bei 145 bis 146° schmelzenden, in kaltem Aceton und Chloroform, in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig, sowie in concentrirter Salzsäure ziemlich leicht, in Aether, Wasser, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Prismen krystallisirt.

E. Erlenmeyer jun. [3]) berichtete über die *Darstellung einer*

---

[1]) JB. f. 1889, 1082 ff. — [2]) JB. f. 1890, 1032. — [3]) Ber. 1892, 3445.

neuen Phenylamidomilchsäure aus Glycocoll und Benzaldehyd. Bei der Condensation von Glycocoll mit Benzaldehyd in verdünnt-alkoholischer Lösung unter Anwendung von Natronhydrat als Condensationsmittel erhielt Er hauptsächlich zwei Körper neben einander, ein in schönen Nadeln krystallisirendes, in Alkohol lösliches und in Wasser unlösliches Product, sowie daneben ein alkalisch reagirendes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Natriumsalz. Dieses Natriumsalz spaltet beim Behandeln mit Essigsäure Benzaldehyd ab und geht dabei in *Phenylamidomilchsäure*, $C_6H_5CH(OH)CH(NH_2)COOH.H_2O$, über, welche in glänzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Blättchen krystallisirt und wasserhaltig unter Zersetzung bei 192 bis 193°, bei 100° getrocknet zwischen 195 und 196° schmilzt. Durch Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure wird die Phenylamidomilchsäure in Phenylglycerinsäure, sowie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumatetat in ein dem durch Condensation von Benzaldehyd mit Hippursäure vermittelst Essigsäureanhydrid entstehenden Lactimid [1]) entsprechendes Lactimid übergeführt, welches beim Erhitzen mit Natronlauge in Phenylbrenztraubensäure übergeht. Diese neue Phenylamidomilchsäure ist isomer mit der von Demselben aus phenoxyacrylsaurem Natrium mit Ammoniak erhaltenen Amidosäure [2]) und ist nichts anderes als *Phenylserin.* Der Obige hofft, dafs es Ihm in analoger Weise gelingen wird, aus Glycocoll und Formaldehyd das Serin synthetisch darzustellen.

L. Rügheimer [3]) veröffentlichte noch einige nachträgliche Mittheilungen über den früher von Ihm [4]) *bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester erhaltenen und als vierfach hydrirtes Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoctol aufgefafsten Körper* $C_{36}H_{28}N_4O_6$. Die Annahme, dafs dieses Octol zwei phenolartig gebundene Hydroxylgruppen enthalten müsse, wurde durch die Darstellung seines Diacetesters bestätigt. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im grofsen Ueberschusse wurde der Körper in die *Diacetverbindung*, $C_{36}H_{16}(CH_3CO)_2N_4O_6$, über-

---

[1]) JB. f. 1889, 2601; f. 1890, 1399. — [2]) JB. f. 1889, 1764. — [3]) Ber. 1892, 1568. — [4]) JB. f. 1889, 1671 ff.

geführt, welche aus absolutem Alkohol, worin sie schwer löslich ist, in kleinen, feinen, so gut wie farblosen, über 195° sich bräunenden und bei 201 bis 202° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dafs in dieser Diacetverbindung die Acetylgruppen diejenigen Wasserstoffatome vertreten, welche in den Salzen durch Metalle substituirt sind, geht zweifellos aus ihrer leichten Verseifbarkeit durch Basen hervor. In Schwefelkohlenstofflösung mit Brom behandelt nimmt der Körper $C_{36}H_{28}N_4O_6$ zwei Atome Brom auf und giebt ein *Dibromid* von der Formel $C_{36}H_{24}Br_2N_4O_6$ oder $C_{36}H_{26}Br_2N_4O_6$. Dasselbe wird aus Eisessig, worin es schwer löslich ist, in gelben, mehr oder minder verbreiterten Nadeln oder blätterigen Krystallen krystallisirt erhalten, welche bei circa 240 bis 241° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen und etwas später, offenbar in Folge von Bromwasserstoffentwickelung, lebhaft aufschäumen. Bei der Reduction des Dibromids mit Zinkstaub und Essigsäure wurden zwei, ein gelb gefärbter und ein farbloser Körper erhalten, welche am besten mit Hülfe von Amylalkohol, worin der gelbe Körper schwer löslich ist, getrennt werden. Dieser gelb gefärbte Körper erwies sich als das Ausgangsproduct, das vierfach hydrirte Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoctol. Der farblose Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen, aus farblosen Nadeln bestehenden Krystallwarzen vom Schmelzpunkte 183 bis 189° und ist in seinem Verhalten dem aus Dibenzamidodioxytetrol durch die Einwirkung von Säuren oder Basen entstehenden Dioxybenzamidopyrrolin [1]) sehr ähnlich. Er löst sich leicht in kohlensaurem Natron und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch mehr davon indefs grün gefärbt. Der Körper kann wegen seiner aufserordentlich grofsen Leichtlöslichkeit in Eisessig nicht wohl direct bei der Reduction des Dibromids entstanden sein, sondern ist jedenfalls als das Umwandlungsproduct eines anderen, bei der Reduction entstehenden Körpers zu betrachten.

J. Dupont [2]) berichtete über die *Darstellung von Methyl-*

---

[1]) JB. f. 1889, 1672. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 7, 516.

benzoylanilid. Er versuchte nach der von A. Pictet[1]) für die Darstellung der Alkylderivate des Formanilids und des Acetanilids veröffentlichten Methode auch das *Methylbenzoylanilid* durch Erhitzen äquivalenter Mengen Benzoylanilid, Kali und Jodmethyl in alkoholischer Lösung darzustellen, fand aber, dafs in diesem Falle die Methylirung nicht gelingt und das Benzoylanilid völlig unangegriffen bleibt.

C. Gräbe und A. Eichengrün[2]) wiesen in einer Notiz über *Einwirkung der Hitze auf Salicylsäure* darauf hin, dafs diese letztere beim Erhitzen auf 200 bis 220° zum gröfsten Theile in Salol übergeführt, dagegen die *p-Oxybenzoësäure* bei dieser Temperatur bis auf eine geringe Menge in Phenol und Kohlensäure gespalten wird, während die *m-Oxybenzoësäure* zum gröfsten Theile bei dieser Temperatur unverändert bleibt.

H. Helbing und F. W. Pafsmore[3]) untersuchten die *künstliche Salicylsäure* und *ihre Salze* aus der Fabrik von D. Byk in Berlin auf ihre *Reinheit.* Zuerst wurde die *physiologisch reine, wasserfreie, krystallisirte Salicylsäure* vom Schmelzpunkte 156,86° untersucht. 25 g der Säure wurden aus der Chlornatriumlösung mit Silbernitrat in vier Fractionen gefällt, die Säure mit Salzsäure abgeschieden und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Alle vier Fractionen ergaben nach dem Trocknen bei 60° eine bei 156,85° schmelzende Säure, d. h. eine physiologisch reine, von Spuren von Verunreinigungen freie, mit der aus Gaultheriaöl dargestellten identische Säure. Bei der *krystallisirten Salicylsäure* vom Schmelzpunkte 156,5 bis 156,75° ergaben drei Fractionen des Silbersalzes Säuren von den Schmelzpunkten 156,86° (1.), 156,84° (2.) und 156,3° (3.). Die dritte Fraction, 7 Proc. der angewandten Säure, enthielt nur 0,56 Proc. Kresotinsäure, entsprechend 0,04 Proc. Kresotinsäuregehalt der ganzen Säure. Nach B. Fischer drückt 1 Proc. Kresotinsäuregehalt den Schmelzpunkt der Salicylsäure um 1° herab. Von der *gepulverten Salicylsäure* ergaben die beiden ersten Fractionen Säuren vom Schmelz-

---

[1]) JB. f. 1887, 852. — [2]) Ann. Chem. 269, 323. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 43.

punkte 156,85°, die dritte eine solche vom Schmelzpunkte 155,9°, entsprechend einem Gehalte an Kresotinsäuren in der Fraction von noch nicht 1 Proc. und von noch nicht 0,1 Proc. in der ganzen Säure. Das *physiologisch reine, salicylsaure Natrium* gab aus drei Fractionen Säuren mit den Schmelzpunkten 156,87°, 156,86° und 156,87°, war also absolut rein. Das *krystallisirte Natriumsalicylat* gab Säuren mit den Schmelzpunkten 156,85°, 156,85° und 156,55°, so dafs sich auch hier nur in der letzten Fraction etwas Kresotinsäuren vorfanden. Das *Natriumsalicylat*, welchem bisher die Formel $(C_7H_5O_3Na)_2 . H_2O$ zuertheilt wurde, ist in reinem Zustande wasserfrei. Alle hier beschriebenen Proben, sowie eine sechste von gepulvertem Natriumsalicylat, hielten sämmtliche Proben der Pharmakopoe aus.

R. Dierbach[1]) berichtete über Darstellung und Eigenschaften der *Anilidosalicylsäure*. Durch Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge führte Er die Azobenzolsalicylsäure in Amidosalicylsäure und diese durch Behandeln mit Natriumnitrit in Diazosalicylsäure über, welche beim Erhitzen mit Anilin in Benzollösung neben Dianilidobenzochinonanil und Azophenin Anilidosalicylsäure liefert. Die reine *Anilidosalicylsäure*, $C_6H_3(-OH_{[1]}, -COOH_{[2]}, -NHC_6H_{5[4]})$, krystallisirt in weifsen, büschelförmig vereinigten Nadeln, oder in derben, kleinen Rosetten, schmilzt bei 217,5°, löst sich kaum in kaltem, leichter in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Das *Baryumsalz*, $(C_{13}H_{10}NO_3)_2Ba . 6H_2O$, bildet erbsengrofse, oft schwach gelblich gefärbte, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Weingeist schwerer, in Aether nicht lösliche Warzen. Bei 231° beginnt es unter Zersetzung zu schmelzen. Das *schwefelsaure Salz*, $(C_{13}H_{11}NO_3)_2 . H_2SO_4$, krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in hellrosa gefärbten, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Rosetten. Bei der Destillation der Anilidosalicylsäure mit gebranntem Marmor erhält man als Destillat p-Anilidophenol. — Versuche, von der Bromsalicylsäure aus zur Anilidosalicylsäure mittelst Ersatz des

---

[1]) Ann. Chem. 273, 117.

Broms durch den Anilinrest zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Die Bromsalicylsäure vereinigt sich mit Anilin zu *monobromsalicylsaurem Anilin*, $C_7H_5BrO_3.NH_2C_6H_5$, welches aus Wasser in langen, bei 134° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Zusammenschmelzen von Bromsalicylsäure mit Anilin erhält man in weifsen, seideglänzenden, bei 222° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Monobromsalicylsäureanilid*, $C_6H_3Br(-OH, -CONHC_6H_5)$. Auch auf das entweder durch Behandeln von Salol in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom, oder durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemenge von Bromsalicylsäure zu erhaltende, weifse, glasglänzende, bei 112° schmelzende Prismen bildende *Monobromsalol*, $C_6H_3Br(-OH, -COOC_6H_5)$, ist Anilin, selbst bei höherer Temperatur, ohne Einwirkung. Auch die Versuche, von der Dinitranilidosalicylsäure ausgehend zur Anilidosalicylsäure zu gelangen, schlugen fehl. Die *Dinitranilidosalicylsäure*, $C_6H_3[-OH_{[1]}, -COOH_{[2]}, -NH_{[4]}C_6H_3(NO_2, NO_2)]$, durch Erhitzen von Amidosalicylsäure (2 Mol.) und Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) mit Alkohol (85 Proc.) im geschlossenen Rohre auf 130° dargestellt, krystallisirt in feinen, ziegelrothen, in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton löslichen, bei 272° schmelzenden Nadeln, löst sich ebenfalls in Alkalien mit dunkelrother Farbe und färbt Seide, Wolle oder Baumwolle brandgelb. Bei der Reduction mit Zinnchlorür geht sie in *Diamidoanilidosalicylsäure*, $C_6H_3[-OH, -COOH, -NHC_6H_3(NH_2, NH_2)]$, über, welche einen rein weifsen, an der Luft sich aber schnell violett und dann tiefblau färbenden Niederschlag vorstellt, in Wasser unlöslich, in Weingeist, Aether und Chloroform löslich ist. Die Lösungen derselben in Säuren färben sich bald röthlich, die in Alkalien sofort dunkelblau. Beim Diazotiren der Säure erhält man braune, nicht krystallisirende Diazoverbindungen. Das *salzsaure Salz* bildet bläulich gefärbte Nadeln, das *schwefelsaure Salz*, $\{C_6H_3[-OH, -COOH, -NHC_6H_3(NH_2, NH_2)]\}_2.H_2SO_4$, hellrosa gefärbte Nadeln. Bei der Reduction der Dinitrosäure, statt mit Zinnchlorür, mit *Schwefelammon*, erhält man *Mononitramidanilidosalicylsäure*, $C_6H_3[-OH, -COOH, -NHC_6H_3(NH_2, NO_2)]$, welche ziegelrothe Krystalle bildet, die beim Erhitzen cantharidenfarbig werden, sich in Alkalien mit

dunkelrother, in Säuren mit gelber Farbe, und auch in Weingeist, Aether oder Chloroform lösen. Beim Behandeln derselben in weingeistiger Lösung mit Amylnitrit und Salzsäure, oder auch ihres Natriumsalzes mit Natriumnitrit und Salzsäure wird die *Mononitrophenylazimidosalicylsäure*, $(NO_2)C_6H_3(-\overline{N-, -N}-)NC_6H_3(-OH, -COOH)$, erhalten, welche in weifsen, bei 269° unter Zersetzung schmelzenden, sich leicht in Weingeist, Chloroform und Aether lösenden Nadeln krystallisirt. Dieselbe wird aus ihrer Lösung in Alkalien durch Säuren wieder abgeschieden. Auch von diesem Körper aus die Anilidosalicylsäure zu erhalten, gelang nicht.

R. Anschütz[1]) berichtete über *Salicylidbildung*. Durch Erhitzen gleicher Mengen von Salicylsäure und Phosphoroxychlorid mit der doppelten Menge eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol oder Xylol) erhielt Er zwei krystallisirte Verbindungen, deren beider Zusammensetzung der empirischen Formel $C_7H_4O_2$ entsprach und welche sich durch Chloroform trennen liefsen. Die niedriger schmelzende, in Chloroform lösliche Verbindung nannte Er *Salicylid*, $[C_6H_4(-\overline{CO, -O})]_4$, die höher schmelzende, in Chloroform unlösliche Verbindung *Polysalicylid*, $[C_6H_4(-\overline{CO, -O})]_x$. Das Salicylid krystallisirt mit Chloroform als Doppelverbindung: *Salicylid-Chloroform*, $[C_6H_4(-\overline{CO, -O})]_4 . 2\,CHCl_3$, in prachtvollen, durchsichtigen, octaëdrischen Krystallen, welche nach Messungen von Misch im tetragonalen Systeme krystallisiren. Ihr Axenverhältnifs ist $a:c = 1:1{,}4530$. Beobachtete Formen sind: $o(111)P$ und $c(001)0P$; gemessene Winkel: $o:o = (111):(1\bar{1}1) = 79^0\ 2'$; $o:o = (111):(11\bar{1}) = 51^0\ 53'$; $o:c = (111):(001) = 64^0\ 3'$. Die farblosen Krystalle zeigen vorherrschend die Pyramide und stets auch die Basis, obwohl meist von geringer Ausdehnung. Die Doppelbrechung ist stark und negativ; das einaxige Interferenzkreuz zeigt höchstens eine ganz schwache Oeffnung beim Drehen des Krystalls. In einer chloroformhaltigen Atmosphäre hält sich das Salicylid-Chloroform

---

[1]) Ann. Chem. 273, 73; Ber. 1892, 3506.

unverändert, beim Liegen an der Luft und noch rascher beim Erhitzen verwittert es unter Abgabe von Chloroform. Das aus der Chloroformverbindung durch Erwärmen dargestellte *Salicylid*, $[C_6H_4(-CO, -O)]_4$, schmilzt ohne merkliche Zersetzung bei 260 bis 261° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° 0,03 Thle., bei Siedhitze 0,121 Thle. Salicylid; 100 Thle. Benzol lösen bei 25° 0,528 Thle., bei Siedhitze 1,358 Thle. desselben. Auch in siedendem Phenol löst sich das Salicylid und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Von kochendem Wasser wird dasselbe nicht angegriffen, eine concentrirte, kochende Lösung von Natriumcarbonat verwandelt es äusserst langsam in Salicylsäure. Auch kochende Kalilauge greift den Körper nur langsam an. Das Salicylid löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, die Lösung giebt nach dem Verdünnen durch Wasser mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction; beim Erhitzen mit Methylalkohol im geschlossenen Rohre auf 290 bis 340° geht das erstere in Salicylsäure-Methyläther (Gaultheriaöl), beim Erhitzen mit Phenol auf 210° in Salicylsäure-Phenyläther (Salol) über. Die Bildung des Salicylides aus Salicylsäure und Phosphoroxychlorid läfst sich durch die Gleichung: $4\,C_6H_4(OH)COOH + 2\,POCl_3 = C_6H_4(-CO, -O)_4 + 2\,PO_3H + 6\,HCl$ ausdrücken. Das in Chloroform völlig unlösliche *Polysalicylid*, $[C_6H_4(-CO, -O)]x$, schmilzt bei 322 bis 325° und ist in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol unlöslich oder nur spurenweise löslich. Aus siedendem Nitrobenzol oder Phenol krystallisirt es in mikroskopischen, weifsen Nädelchen. Von kochendem Wasser wird das Polysalicylid ebensowenig angegriffen wie das Salicylid. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge oder concentrirter Sodalösung geht es langsam in Salicylsäure über. Auch in kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf und giebt die Lösung auf Zusatz von Wasser mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction. Beim Erhitzen mit Phenol im geschlossenen Rohre auf 210 bis 220° wird das Polysalicylid vollständig in Salol umgewandelt.

Die von Misch gemessenen Krystalle des auf solche Weise gewonnenen *Salols* ergaben eine völlige Uebereinstimmung mit den von G. Wyrouboff[1]) gemessenen Krystallen des nach gewöhnlicher Methode erhaltenen Körpers. Seine rhombischen Krystalle sind dicktafelig nach einer Symmetrieebene (010) und zeigen aufserdem noch die Flächen (100), (111) und (212). Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}9684:1:0{,}6971$. Gemessene Winkel: $(010):(111) = 60^{0}\,39'$; $(111):(1\bar{1}1) = 58^{0}\,40'$; $(111):(100) = 59^{0}\,29'$; $(111):(212) = 13^{0}\,39'$; $(212):(010) = 74^{0}\,15'$; $(212):(100) = 55^{0}\,51'$. Die Ebene der optischen Axen ist (100); die positive erste Mittellinie steht senkrecht zu (010). Das Salol siedet unter ca. 12 mm Druck bei 172 bis 173°; das bei 96 bis 97° schmelzende *Acetylsalol* siedet unter circa 11 mm Druck bei 197 bis 198°. — Beim Kochen mit Anilin geht das Polysalicylid in Salicylanilid über. Weder das Salicylid noch das Polysalicylid sind mit einem der von Gerhardt[2]), Kraut[3]) und H. Schiff[4]) beschriebenen Polysalicylderivate identisch und sind demnach die früher unter dem Namen „Salicylid“ beschriebenen Producte aus der Liste der chemischen Verbindungen zu streichen. — In analoger Weise wie auf die Salicylsäure wirkt Phosphoroxychlorid auch auf die o-, m-, und p-Homosalicylsäure (*β-*, *γ-* und *α-Kresotinsäure*). Das analog dem Salicylid-Chloroform gewonnene *o-Homosalicylid-Chloroform*, $[(CH_3)C_6H_3(-CO, -O)]_4 . 2\,CHCl_3$, ist weit beständiger und in Chloroform viel schwerer löslich als das erstere. Durch Erhitzen auf 100° verwandelt es sich unter Chloroformabgabe in das *o-Homosalicylid (β-Kresotid)*, $[(CH_3)C_6H_3(-CO, -O)]_4$, welches bei 293 bis 295° schmilzt und in seinen Eigenschaften dem Salicylid sehr ähnlich ist. Das durch Behandeln von m-Homosalicylsäure (*γ*-Kresotinsäure) mit Phosphoroxychlorid in Toluol- oder Xylollösung gewonnene *m-Homopolysalicylid (Poly-γ-kresotid)*, $[(CH_3)C_6H_3(-CO, -O)]x$, gleicht in seinen Eigenschaften völlig dem Polysalicylid, schmilzt bei 292 bis 294° und zersetzt sich

---

[1]) JB. f. 1889, 1677. — [2]) JB. f. 1852, 456. — [3]) JB. f. 1869, 564 ff. — [4]) JB. f. 1872, 539 ff.

beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Braunfärbung und Gasentwickelung. Das endlich durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf p-Homosalicylsäure (α-Kresotinsäure) erhaltene *p-Homosalicylid (α-Kresotid)*, $[(CH_3)C_6H_3(-\overline{CO, -O})]_4$, krystallisirt aus Chloroform oder Phenol in durchaus gleichartig aussehenden, durchsichtigen, tafelförmig ausgebildeten, bei 295 bis 298° schmelzenden Krystallen. — Hieran anschliefsend bestimmten R. Anschütz und G. Schröter[1]) die *Molekulargröfse des Salicylids, o- und p-Homosalicylids*, woraus sich ergab, dafs diese Verbindungen nicht gemäfs der Zusammensetzung ihrer Chloroformverbindungen „Disalicylide", sondern nach der Schmelzpunkterniedrigung ihrer erstarrenden Phenollösungen „Tetrasalicylide" sind. Es wäre daher nach diesen Versuchen vielleicht zweckmäfsig, das Lactid besser als *Dilactid*, und ebenso das Salicylid als *Tetrasalicylid*, das o-Homosalicylid als *Tetra-o-homosalicylid* und das p-Homosalicylid als *Tetra-p-homosalicylid* zu bezeichnen.

P. C. Freer[2]) berichtete im Anschlufs an Seine frühere Untersuchung über den Acetessigäther[3]) über einige weitere *Reactionen des Acetessigäthers und des Salicylsäureäthers.* Er erhielt *Natriumsalicylsäure-Aethyläther*, $C_9H_9O_3Na$, durch Behandeln von Salicylsäureäther in Toluollösung mit unter siedendem Toluol fein gepulvertem Natrium als eine weifse, feste, nach Salicylsäureäther riechende Verbindung. Seine wässerige Lösung besitzt stark alkalische Reaction; auf Zusatz von Säuren wird Salicylsäureäther unverändert daraus wieder abgeschieden. Analog der Einwirkung von Brom auf Natracetessigäther wird beim Behandeln von in Chloroform aufgeschlemmtem Natriumsalicylsäureäther mit Brom nach den Gleichungen: I. $C_6H_4COOC_2H_5ONa + 4Br = C_6H_2Br_2COOC_2H_5ONa + 2HBr$; II. $2C_6H_4COOC_2H_5ONa + 2HBr = 2C_6H_4COOC_2H_5OH + 2NaBr$ Salicylsäureäther und Dibromsalicylsäureäther erhalten, welche Reaction für die früher (l. c.) von Demselben gemachte Annahme spricht, dafs der Natracetessigäther als Derivat des β-Hydroxycrotonsäureäthers

1) Ann. Chem. 273, 97. — 2) Am. chem. J. 14, 407. — 3) JB. f. 1891, 1485 f.

aufzufassen ist. Der so gewonnene *Dibromsalicylsäure-Aethyläther*, $C_9H_9Br_2O_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, perlmutterglänzenden, in Wasser schwer löslichen, bei 100 bis 101° schmelzenden Tafeln. Er löst sich in Kalilauge und Natriumcarbonat und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird er zu einer in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 225° krystallisirenden *Dibromsalicylsäure*, $C_7H_4Br_2O_3$, verseift, welche wahrscheinlich mit der von Lellmann und Grothmann[1]) dargestellten m-m-Dibromsalicylsäure identisch ist. Durch Behandeln mit Natriumamalgam wird der Dibromsalicylsäureäther in alkoholischer Lösung wieder in Salicylsäureäther zurückverwandelt. Zinkstaub und Essigsäure sind ohne Wirkung auf ihn. Brom wirkt auf den freien Salicylsäureäther in Chloroformlösung nicht unter Bildung von Dibrom-, sondern von *Monobromsalicylsäure-Aethyläther*, $C_9H_{10}BrO_3$, ein. Derselbe zeigt lange, bei 49 bis 50° schmelzende Nadeln; er wird mittelst alkoholischem Kali zu einer *Monobromsalicylsäure*, $C_7H_5BrO_3$, verseift, welche in farblosen, bei 165 bis 166° schmelzenden Nadeln erhalten wird und zweifellos mit der von Hübner und Heinzerling[2]) dargestellten m-Bromsalicylsäure identisch ist. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid wird der Natriumsalicylsäureäther in den aus verdünntem Alkohol in kleinen, bei 79 bis 80° schmelzenden Tafeln krystallisirenden *Benzoylsalicylsäure-Aethyläther*, $C_{16}H_{14}O_4$, übergeführt, welcher beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zu Benzoësäure und Salicylsäure verseift wird. — Jodäthyl wirkt auf trockenen Natriumsalicylsäureäther nicht ein, giebt aber mit demselben, falls in alkoholischer Lösung verwendet, ein farbloses, bei 252° siedendes Oel in Form von *Diäthylsalicylsäureäther*, welcher durch alkoholisches Kali zu dem unter 110 mm Druck bei 228° siedenden *sauren Salicylsäure-Aethyläther* verseift wird. In analoger Weise wirkt Jodmethyl auf Natriumsalicylsäure-Aethyläther ein. Es wird hier der *Salicylsäure-Aethylmethyläther* erhalten, welcher bei der Verseifung mit alkoholischem Kali den in grofsen, durchsichtigen,

---

[1]) JB. f. 1884, 1208 ff. — [2]) JB. f. 1872, 541 f.

bei 98,5° schmelzenden Stäbchen krystallisirenden *sauren Salicylsäure-Methyläther* liefert. Aethyl- und Methyljodid geben also mit Natriumsalicylsäureäther Ester, in welchem das Alkyl radical an Sauerstoff gebunden ist. — Der durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Natriumsalicylsäureäther gewonnene, einen grünen Niederschlag vorstellende *Kupfersalicylsäureäther* reagirt mit Aethyl- resp. Methyljodid nicht. Hiernach zeigen die Metallderivate des Salicylsäureäthers gegen Alkyljodide das gleiche Verhalten wie die analogen Verbindungen des Acetessigäthers. Während aber Acetessigäther nicht mit Acetylchlorid reagirt, wird der Salicylsäureäther durch Erhitzen mit Acetylchlorid in den ein fast farbloses, dickes, bei 272° siedendes Oel vorstellenden *Acetylsalicylsäure-Aethyläther*, $C_{11}H_{12}O_4$, übergeführt, welcher bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Salicylsäure giebt. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf Acetessigäther in alkoholischer Lösung und ebenso bei derjenigen von Acetylchlorid auf das Phenylhydrazid des Acetessigäthers wurde einmal in concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 127° krystallisirendes *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, und daneben noch eine *Verbindung* von der Formel $C_{12}H_{14}N_2O$ erhalten, welche als identisch mit dem von Nef[1]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Phenylhydrazocrotonsäureäther erhaltenen Oel erkannt wurde. Dieser bei 36° schmelzende Körper siedet unter 40 mm Druck bei 220°; er stellt ein weifses, krystallinisches, in Alkohol, Chloroform, Aether und Salzsäure leicht, in kaltem Wasser und Alkalien nicht lösliches Pulver vor. Das *salzsaure Salz* desselben ist eine weifse, krystallinische Verbindung; es zersetzt sich in wässeriger Lösung in die freie Base und Salzsäure. Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung giebt der Körper $C_{12}H_{14}N_2O$ ein in grofsen, farblosen, bei 111 bis 112° schmelzenden Prismen krystallisirendes *Dibromadditionsproduct*. Schliefslich wurde noch nachgewiesen, dafs Acetessigäther sich beim Behandeln mit trockener Bromwasserstoffsäure vollständig zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten fanden sich Alkohol,

---

[1]) JB. f. 1891, 1646 ff.

Bromäthyl, Essigäther, Aceton und Carbacetessigäther. Bromwasserstoffsäure wirkt also ganz in der gleichen Weise auf Acetessigäther ein, wie Chlorwasserstoffsäure.

G. Wyrouboff[1]) berichtete über die *Krystallform des Salols.* Nach Ihm krystallisirt dasselbe aus Alkohol in kleinen Blättchen, aus einer gesättigten alkoholischen Campherlösung dagegen in grofsen Krystallen des rhombischen Systems. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}9684:1:0{,}6971$. Beobachtete Formen sind: {010}, {100}, {111}, {211} und {110}; gemessene Winkel: (111):(100) = 59° 26′; (111):(010) = 60° 30′; (211):(010) = 74° 16′; (211):(100) = 55° 50′; (110):(1$\bar{1}$0) = 88° 8′. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet, dagegen sehr starke Doppelbrechung.

Chr. Götting[2]) stellte einen *p-Oxybenzoësäure-Dichlorhydrinäther* dar, einmal durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine mäfsig concentrirte, über 100° erhitzte Lösung von Paraoxybenzoësäure in Glycerin, und ferner durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine bei 75° gesättigte und bei dieser Temperatur erhaltene Lösung von Paraoxybenzoësäure in Glycerin. Da sich der Ester bei einer Temperatur von 75° in viel gröfserer Menge bildete als bei einer über 100°, so ist hier wahrscheinlich ein Ester des β-Dichlorhydrins entstanden und der so erhaltene *p-Oxybenzoësäure-Dichlorhydrinäther* hat danach wahrscheinlich die Constitutionsformel $C_6H_4(-OH, -COOCH_2CHClCH_2Cl)$. Derselbe bildet weifse, radialfaserige, warzenförmige Aggregate, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., schmilzt bei 74 bis 76° und wird beim Erwärmen mit Alkalien unter Bildung von Epichlorhydrin zersetzt.

Ad. Claus und Ludw. Beck[3]) berichteten über die *Nitrirung und Bromirung der p-Monobrom-o-toluylsäure.* Die Nitrirung der nach der Vorschrift von Claus und Kunath[4]) aus p-Bromo-toluidin dargestellten p-Brom-o-toluylsäure wird am besten derart vorgenommen, dafs man die fein gepulverte Säure in das sechs- bis achtfache Gewicht auf 50° erhitzter rauchender Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 in kleinen Portionen einträgt.

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 20, 275 (Ausz.). — [2]) Ber. 1892, 811. — [3]) Ann. Chem. 269, 207. — [4]) JB. f. 1889, 1720 ff.

Es werden dabei zwei Säuren, die a, m-Nitro-p-brom-o-toluylsäure (in sehr überwiegender Menge) und die m-Nitro-p-brom-o-toluylsäure (in sehr viel geringerer Menge) gebildet, welche sich durch ihre Magnesiumsalze trennen lassen, indem das Magnesiumsalz der a, m-Nitro-p-brom-o-toluylsäure ziemlich schwer löslich, das gleiche Salz der m-Nitro-p-brom-o-toluylsäure dagegen äufserst leicht löslich ist. Die *p-Monobrom-a,m-nitro-o-toluylsäure*, $C_6H_2(-CH_{3[2]}, -Br_{[4]}, NO_{2[5]}, COOH_{[1]})$, krystallisirt in farblosen, meist concentrisch gruppirten, bei 200° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen Nadeln, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und sublimirt unzersetzt zu feinen, farblosen Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_2(-CH_{3[2]}, -Br_{[4]}, -NO_{2[5]}, -COOK_{[1]}).H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, farblose, seideglänzende, meist zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln. Das ebenfalls in Wasser sehr leicht lösliche *Natriumsalz*, $C_6H_2(-CH_{3[2]}, -Br_{[4]}, NO_{2[5]}, COONa_{[1]}).4H_2O$, wird in schönen, grofsen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen erhalten. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(-CH_{3[2]}, -Br_{[4]}, -NO_{2[5]}, -COO_{[1]})]_2Ba.4H_2O$, krystallisirt in langen, in Wasser weniger leicht löslichen, spiefsförmigen Nadeln. Das *Magnesiumsalz*, $[C_6H_2(-CH_{3[2]}, -Br_{[4]}, -NO_{2[5]}, -COO_{[1]})]_2Mg.7H_2O$, welches in Wasser etwas leichter löslich ist als das Baryumsalz, bildet farblose, glasglänzende, häufig zu Gruppen vereinigte Nadeln. Die *p-Monobrom-m-nitro-o-toluylsäure*, $C_6H_2(-CH_{3[2]}, -Br_{[4]}, NO_{2[3]}, -COOH_{[1]})$, welche in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser ziemlich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist, krystallisirt in kleinen, weifsen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, unzersetzt sublimirenden, bei 220° (uncorr.) schmelzenden Nädelchen. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(-CH_{3[2]}, -Br_{[4]}, -NO_{2[3]}, -COO_{[1]})]_2Ba.H_2O$, wird nicht in einzelnen, deutlichen, sondern in undurchsichtigen, weifsen, warzenförmigen, aus kleinen Nadeln bestehenden Aggregaten krystallisirt erhalten. Das *Magnesiumsalz*, $[C_6H_2(-CH_{3[2]}, -Br_{[4]}, -NO_{2[3]}, -COO_{[1]})]_2Mg$, ist in Wasser so leicht löslich, dafs es aus dieser Lösung nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Die durch Nitriren aus der p-Brom-o-toluylsäure nicht zu erhaltende *p-Monobrom-o-nitro-o-toluylsäure*, $C_6H_2(-CH_{3[2]}, -Br_{[4]},$

$-NO_{2[6]}$, $-COOH_{[1]}$), wurde aus dem o-Nitro-p-brom-o-toluidin dargestellt. Das bei der Darstellung des o-Nitro-p-brom-o-toluidins als Zwischenproduct erhaltene *p-Monobrom-o-nitroacetotoluid*, C_6H_2 ($-CH_{3[2]}$, $-Br_{[4]}$, $-NO_{2[6]}$, $NH_{[1]}COCH_3$), krystallisirt in aufserordentlich schönen, grofsen, farblosen, glänzenden, rhombischen, bei 206° (uncorr.) schmelzenden Prismen. Das orangefarbene, bei 144° schmelzende Krystalle vorstellende o-Nitro-p-brom-o-toluidin wurde bei 0° mit Natriumnitrit und Salzsäure diazotirt und die Lösung des gebildeten Diazochlorids durch Eintragen in Cuprocyankaliumlösung in *p-Monobrom-o-nitro-o-tolunitril*, C_6H_2 ($-CH_{3[2]}$, $-Br_{[4]}$, $-NO_{2[6]}$, $-CN_{[1]}$), umgewandelt, welches in schönen, glasglänzenden, gelben, breiten, bei 106 bis 107° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser etwas, in kaltem Wasser nicht löslichen Nadeln krystallisirt, die unzersetzt sublimiren. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1:1 wird das Nitril zu dem kleine, kurze, glasglänzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 235° (uncorr.) schmelzende Nadeln bildenden *p-Monobrom-o-nitro-o-toluylsäureamid*, C_6H_2 ($-CH_{3[2]}$, $-Br_{[4]}$, $-NO_{2[6]}$, $CO_{[1]}NH_2$), verseift. Durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 230 bis 250° wird dasselbe in die *p-Monobrom-o-nitro-o-toluylsäure*, C_6H_2($-CH_{3[2]}$, $-Br_{[4]}$, $-NO_{2[6]}$, $-COOH_{[1]}$), übergeführt, welche in feinen, weifsen, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Petroläther leicht löslichen, bei 226° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Bromirung der p-Brom-o-toluylsäure, welche am besten durch Erhitzen derselben mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohre auf 120° vor sich geht, erhält man stets nur ein und dieselbe *a,m,p-Dibrom-o-toluylsäure*, C_6H_2($-CH_{3[2]}$, $-Br_{[4]}$, $Br_{[5]}$, $COOH_{[1]}$), welche farblose, glasglänzende, bei 210° (uncorr.) schmelzende, in siedendem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in kaltem Wasser nur sehr wenig lösliche, unverändert sublimirende Krystallnadeln bildet. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(-CH_{3[2]}, -Br_{[4]}, -Br_{[5]}, -COO_{[1]})]_2Ba$ $.6H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, meist zu concentrischen Gruppen angeordneten, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Die *o,p-Dibrom-o-toluylsäure*, C_6H_2($-CH_{3[2]}$, $-Br_{[4]}$, $-Br_{[6]}$,

$-COOH_{[1]}$), wurde aus dem entsprechenden o,p-Dibrom-o-toluidin dargestellt. Dasselbe wurde mit Natriumnitrit und Salzsäure von mittlerer Concentration diazotirt und die erhaltene Diazochloridlösung mit Cuprocyankalium in das *o,p-Dibrom-o-tolunitril*, C_6H_2 ($-CH_{3[2]}$, $-Br_{[4]}$, $-Br_{[6]}$, $CN_{[1]}$), umgewandelt. Dasselbe bildet schöne, farblose, glänzende, geruchlose, einen eigenthümlichen, herben Geschmack besitzende, bei 86° (uncorr.) schmelzende, unzersetzt sublimirende, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtige, in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform lösliche Nadeln und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (2:1) zu dem *o,p-Dibrom-o-toluylsäureamid*, C_6H_2($-CH_{3[2]}$, $-Br_{[4]}$, $-Br_{[6]}$, $-CONH_{2[1]}$), verseift. Dasselbe krystallisirt in farblosen, glänzenden, in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem Wasser etwas mehr, in Alkohol leicht löslichen, bei 198° (uncorr.) schmelzenden Nadeln und Säulchen, und wird es durch zehnstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure auf 250° in die *o,p-Dibrom-o-toluylsäure*, C_6H_2($-CH_{3[2]}$, $-Br_{[4]}$, $-Br_{[6]}$, $-COOH_{[1]}$), übergeführt, welche in farblosen, feinen, bei 157° (uncorr.) schmelzenden Nadeln erhalten wird, die in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser, Alkohol, Aether wie Chloroform leicht löslich sind und unzersetzt zu schönen, glänzenden Nadeln sublimiren. Das *Baryumsalz*, [C_6H_2($-CH_{3[2]}$, $-Br_{[4]}$, $-Br_{[6]}$, $-COO_{[1]}$)]$_2$Ba . H_2O, bildet in Wasser leicht lösliche, weifse, krustenartige Krystallaggregate.

C. A. Bischoff und N. Minz[1]) veröffentlichten eine *Untersuchung über die Toluidoïsobuttersäuren.* Sie erhielten den *o-Toluidoïsobuttersäure-Aethyläther*, $CH_3C_6H_4NHC_3H_6COOC_2H_5$, durch neunstündiges Erhitzen von α-Bromisobuttersäureäther (195 g) mit o-Toluidin (250 g) im Oelbade auf 150 bis 160°. Dieser schmilzt, aus Aether krystallisirt, bei 57°, siedet unter 759 mm Druck bei 272,8° und ist aufser in Wasser in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. Die oft 1 cm langen Krystalle gehören nach Messungen von Dofs dem asymmetrischen Systeme an. Ihr Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}8623:1:0{,}5041$, die Winkel

---

[1]) Ber. 1892, 2334.

$\alpha = 92^{\circ}59'$, $\beta = 133^{\circ}29\frac{1}{2}'$, $\gamma = 97^{\circ}39\frac{1}{2}'$. Beobachtete Formen sind: $a = \infty \bar{P} \infty$; $b = \infty \breve{P} \infty$; $c = 0P$; $d = \infty 'P$; $e = 2'\bar{P}\infty$; $f = P, \bar{P}, \infty$; $g = ,\bar{P}, \infty$; $i = ,P$; gemessene Winkel: $a:b = 97^{\circ}44'$; $a:d = 145^{\circ}42'$; $a:c = 133^{\circ}30'$; $b:c = 93^{\circ}10'$; $b':e = 124^{\circ}22'$; $a:g = 97^{\circ}45'$; $a:f = 55^{\circ}58'$; $b:i = 115^{\circ}18'$. Die Spaltbarkeit ist unvollkommen nach $0P$, die optische Axenebene steht fast senkrecht auf $\infty \breve{P} \infty$. Bei der Verseifung mit Kali im Wasserdampfstrome wird der Ester in zwei Säuren übergeführt, wovon die eine ölig und wahrscheinlich die α-Orthotoluidoïsobuttersäure ist. Die zweite, der Hauptmenge nach entstehende Säure, die *β,o-Toluidoïsobuttersäure*, $CH_3C_6H_4NHCH_2CH(CH_3)COOH$, krystallisirt aus Aether in schön ausgebildeten, bei 112° schmelzenden, in sämmtlichen Lösungsmitteln, aufser in Ligroïn, leicht löslichen, farblosen Tafeln. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Kupfersulfat eine grüne Färbung, mit Zinksulfat und Mercuronitrat einen geringen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag. Das krystallinische Bleisalz und ebenso das Silbersalz ist in Wasser löslich; letzteres zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Die beim Erhitzen der β-Orthotoluidoïsobuttersäure mit Acetylchlorid entstehende *β-Acetyl-o-toluidoïsobuttersäure*, $CH_3C_6H_4N(COCH_3)CH_2C(CH_3)COOH$, bildet farblose, derbe, unter Zersetzung bei 219° schmelzende, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser etwas, in heifsem Alkohol, Chloroform, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure leicht, in heifsem Aether, kaltem Alkohol, Aceton und verdünnter, kalter Salzsäure schwer, in Benzol und Schwefelkohlenstoff so gut wie nicht lösliche Warzen. 100 g Wasser von 20° lösen 0,05 g Säure. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Calcium-, Strontium-, Baryum- und Magnesiumsalzen keine, mit Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Cadmium-, Zink-, Blei- und Silbersalzlösungen in viel Wasser lösliche, mit Kupfersulfat eine hellblaue, darin ziemlich schwer lösliche, und mit Mercuro- und Mercurisalzen ebenfalls in heifsem Wasser ziemlich schwer lösliche Fällungen. Bei der Destillation geht die β-Orthotoluidoïsobuttersäure in das bei 107 bis 108° schmelzende, lange Nadeln vorstellende *Acet-o-toluidin*, $CH_3CONHC_6H_4CH_3$, und in das *β-Oxyisobuturyl-o-toluidoïsobuttersäurelacton*, $C_7H_7N[-CO$

$-C_3H_6-O, -CH_2CH(CH_3)CO]$, über, welches lange, farblose, durchsichtige, prismatische, bei 95° schmelzende, in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser sowie in Alkalien und Säuren in der Kälte schwer lösliche Nadeln bildet. Der durch Erhitzen von α-Bromisobuttersäureäther (240 g) mit p-Toluidin (260 g) im Oelbade auf 260 bis 270° gewonnene *p-Toluidoïsobuttersäure-Aethyläther*, $CH_3C_6H_4NHC_3H_6COOC_2H_5$, siedet unter 761,5 mm Druck bei 278°, stellt ein hellgelb gefärbtes Oel vom spec. Gewichte 1,018 bei 20° gegen Wasser von 20° vor und erstarrt nach längerem Stehen in der Kältemischung theilweise zu grofsen Krystallen, welche nach Messungen von Dofs dem monosymmetrischen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0{,}81055:1:0{,}67955$; der Winkel $\beta = 79° 30'$. Beobachtete Formen sind: $a = \infty P \infty$; $b = \infty P \infty$; $c = 0P$; $d = -{}^4/_5 P \infty$; $e = P \infty$; $f = P \infty$; $r = 2P2$; $p = \infty P 2$. Gemessene Winkel: $a:c = 100° 30'$; $a':c = 123° 43'$; $a:d = 116° 25'$; $c:f = 146° 15'$; $b:r = 138° 30'$; $a:p = 122° 6'$. Der Habitus der Krystalle ist sehr verschieden, je nachdem die Ausbildung parallel der einen oder der anderen Axe vorherrschend ist. In Folge sehr ungleichförmiger Entwickelung von Fläche und Gegenfläche kommt auch häufig eine Ausbildung vor, die einen an Hemimorphie erinnernden Habitus bedingt. Die Spaltbarkeit ist unvollkommen parallel $0P$ und $\infty P \infty$; die Ebene der optischen Axen ferner parallel $\infty P \infty$. Der Ester ist aufser in Wasser in allen üblichen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei 36°. Bei der Verseifung mit Kali im Wasserdampfstrome liefert er zwei Säuren mit den Schmelzpunkten 191 bis 194° und 143 bis 148°. Die bei 191 bis 194° schmelzende ist *β,p-Toluidoïsobuttersäure*, $CH_3C_6H_4NHCH_2CH(CH_3)COOH$; sie krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, dicken Prismen, aus Aether in einem dichten Haufwerk schmaler, langgestreckter Nadeln und ist in Aceton, Eisessig, verdünnten Säuren und Alkalien, in Alkohol und heifsem Chloroform leicht, in kaltem Chloroform und heifsem Schwefelkohlenstoff weniger leicht, in Aether, Benzol, Ligroïn und Wasser schwer löslich. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit

Kupfersulfat einen dunkelgrünen, krystallinischen Niederschlag, mit Mangan-, Nickel-, Zink- und Cadmiumsalzlösungen krystallinische, in Wasser leicht lösliche Fällungen, mit Bleinitrat einen erst in heifsem Wasser löslichen Niederschlag, mit Mercuri- und Kobaltsalzen eine sehr leicht lösliche Fällung, mit Mercurochlorid eine schwache Trübung. Das Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Die durch Erhitzen der β-Paratoluidoïsobuttersäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid gewonnene *β-Acetyl-p-toluidoïsobuttersäure*, $C_7H_7N(COCH_3)CH_2CH(CH_3)COOH$, bildet aus absolutem Alkohol krystallisirt schön ausgebildete, bei 206° unter vorherigem schwachen Erweichen schmelzende, in Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer, in Aether, Chloroform und heifsem Alkohol leicht lösliche Blättchen. Die wässerige Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Kalium-, Calcium-, Baryum- oder Strontiumchlorid keine, mit Natriumchlorid, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Magnesiumsulfat in viel Wasser lösliche Niederschläge. Das Zink- und Cadmiumsalz sind erst in heifsem Wasser löslich; das Kupfersalz ist eine hellblaue, krystallinische Fällung, das Mercurosalz ist in Wasser fast unlöslich, das Silbersalz dagegen in heifsem Wasser ohne Zersetzung leicht löslich. Bei der Destillation giebt die β-Paratoluidoïsobuttersäure bei 45° schmelzendes p-Toluidin und *Oxyisobuturyl-p-tolyl-β-isobuttersäurelacton*, $C_{15}H_{19}NO_3$, welches ferner in kleiner Menge bei der Darstellung des p-Toluidoïsobuttersäure-Aethyläthers entsteht und auch durch Kochen von Bromisobuttersäure (16 g) mit p-Toluidin (20 g) in Xylollösung erhalten wird. Es krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, unsymmetrischen, dicken, sechsseitigen, bei 170° schmelzenden, in Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, concentrirter Schwefelsäure und heifsem Alkohol leicht, in Aether schwer, in Wasser fast nicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn nicht löslichen Tafeln. Die bei der Verseifung des p-Toluidoisobuttersäureäthers neben der β-Säure entstehende *α,p-Toluidoïsobuttersäure*, $CH_3C_6H_4NHC(CH_3)_2COOH$, schmilzt aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt bei 149 bis 150° und ist in Ligroïn schwer, in Schwefelkohlenstoff wenig, in heifsem Wasser etwas leichter, in den übrigen

Lösungsmitteln, besonders in der Wärme, leicht löslich. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Kupfersulfat eine grüne, leicht lösliche Fällung, mit Kobalt-, Zink-, Nickel- und Cadmiumsalzlösungen krystallinische, in Wasser lösliche Niederschläge. Das Mercurosalz ist in letzterem schwer, das Bleisalz in der Hitze löslich. Mercurichlorid ruft nur eine schwache Trübung hervor. Das Silbersalz zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Die durch Erhitzen der α-Paratoluidoïsobuttersäure mit Acetylchlorid entstehende *α-Acetyl-p-toluidoïsobuttersäure*, $CH_3C_6H_4N(COCH_3)C(CH_3)_2COOH$, bildet aus Aether krystallisirt derbe, oft drusenförmig vereinigte, bei 144 bis 146° schmelzende, in den meisten Lösungsmitteln leicht, in kaltem Aether und Benzol etwas weniger leicht, in Wasser und verdünnter Salzsäure, ebenso wie Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, schwer lösliche Prismen. Bei der Destillation geht die α-Paratoluidoïsobuttersäure in *Isopropyl-p-toluidin*, $C_{10}H_{15}N$, über, welches ein hell gefärbtes, unter 756 mm Druck bei 230 bis 231° siedendes Oel von angenehm aromatischem Geruch vorstellt. Die Versuche zeigen, dafs bei der Einwirkung von Bromisobuttersäure auf primäre Basen der aromatischen Reihe je zwei Säuren entstehen, deren Isomerie auf die Structurverschiedenheit zurückzuführen ist und von denen die β-Säuren leichter isolirbar sind, weil sie höher schmelzen und im Allgemeinen etwas schwieriger löslich sind.

A. Delisle und Aug. Schwalm[1]) berichteten über die Darstellung einiger *organischer Schwefelverbindungen*. Durch Einwirkung von p-Thiokresolnatrium auf β-Jodpropionsäure-Aethyläther erhielten Sie den *β-Thio-p-tolylpropionsäure-Aethyläther*, $CH_2(SC_6H_4CH_3)CH_2COOC_2H_5$, als gelb gefärbte, dicke, unter 12 mm Druck bei 171° siedende Flüssigkeit. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali wird er in die *β-Thio-p-tolylpropionsäure*, $CH_2(SC_6H_4CH_3)CH_2COOH$, übergeführt, welche aus Aether in grofsen, durchsichtigen, monoklinen bis triklinen Tafeln, aus Petroläther in glänzenden, bei 70 bis 71° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in

[1]) Ber. 1892, 2980; vgl. auch JB. f. 1889, 1555 f.

Petroläther schwer löslichen Blättchen krystallisirt. Gegen Alkalien ist die Säure sehr unbeständig. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{11}SO_2Ag$, bildet breite, durchsichtige, ziemlich lichtbeständige Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ca . 3H_2O$, stellt haarfeine, weifse, 3 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln vor. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ba . 2H_2O$, wurde in Form schön glänzender, 1 Mol. Krystallwasser enthaltender Blättchen gewonnen. Ebenso wie das Calciumsalz ist es in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter löslich. Die analog der α-Oxythiophenylisobuttersäure [1]) dargestellte *α-Oxy-β-thiotoluylisobuttersäure*, $C_6H_4(CH_3)SCH_2C(OH, CH_3)COOH$, krystallisirt aus heifser, salzsäurehaltiger Lösung in seideglänzenden, weichen, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_3S)_2Ca$, bildet sternförmig gruppirte Nädelchen. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_3S)_2Ba . H_2O$, stellt weifse, mattglänzende Blättchen vor. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{13}O_3SAg$, wurde als weifser, käsiger Niederschlag erhalten. Der *Phenylsulfacetessigäther (Thiophenylacetessigäther)* [2]), $CH_3COCH(C_6H_5S)COOC_2H_5$, durch Einwirkung von Natriumphenylmercaptid auf Chloracetessigäther in ätherischer Lösung dargestellt, bildet ein gelbgefärbtes Oel, welches sich beim längeren Stehen und ebenso beim Erwärmen auf 60 bis 70° unter Abscheidung von Phenyldisulfid zersetzt. Der durch Behandeln der Natriumverbindung des von Delisle und Lagai [3]) schon beschriebenen m-Phenetolsulfhydrats mit Chloracetessigäther in ätherischer Lösung gewonnene *m-Phenetolsulfacetessigäther*, $CH_3COCH(SC_6H_4OC_2H_5)COOC_2H_5$, stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel vor, welches sich beim längeren Stehen unter Bildung von m-Phenetoldisulfid zersetzt. Dieses *m-Phenetoldisulfid*, $C_{16}H_{18}O_2S_2$, welches auch durch Zersetzen der Natriumverbindung des m-Phenetolsulfhydrats durch die berechnete Menge Jod in alkoholischer Lösung erhalten wird, krystallisirt in derben, bei 42 bis 43° schmelzenden Krystallen. Die *β-Thiotolyllävulinsäure*, $CH_3COCH(SC_6H_4CH_3)CH_2CH_2COOH$, wurde in Gestalt ihres *Aethylesters* durch Ein-

[1]) JB. f. 1890, 1161 f. — [2]) JB. f. 1886, 1418 ff.; f. 1890, 1313 ff.; f. 1891, 1442 ff., 1448 f. — [3]) JB. f. 1890, 1985 f.

wirkung von p-Thiokresolnatrium auf β-Bromlävulinsäureäther erhalten. Der Aethylester siedet selbst unter vermindertem Druck nicht unzersetzt. Die freie *Säure* schmilzt zwischen 103 und 104°, ihre *Phenylhydrazinverbindung* bei 120 bis 121°. Deren *Barymsalz*, $(C_{12}H_{13}O_3S)_2Ba$, krystallisirt in weifsen, centrisch gruppirten Nadeln.

H. Schiff und A. Vanni[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Amido- und Urethano-Tolyloxamsäuren.* Als Ausgangspunkt ihrer Untersuchungen dienten Ihnen das *Amidotolyloxamäthan*, $C_6H_3(-CH_{3[1]}, -NH_{2[2]}, -NH_{[4]}-C_2O_2-OC_2H_5)$, und das *Amidotolylurethan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{2[2]}, -NH_{[4]}COOC_2H_5)$. Das *Amidotolyloxamäthan* wurde neben Toluylendioxamäthan, $C_7H_6(NH-C_2O_2-OC_2H_5)_2$, und Amidotolyloxamsäure, $C_7H_6(NH_2)NH-C_2O_2-OH$, durch 10- bis 12stündiges Kochen von Toluylendiamin (40 Thln.) mit Oxaläther (50 Thln.) und Alkohol (170 bis 200 Thln.) von 93 bis 95 Proc. und ferner auch durch Kochen gleicher Moleküle von Toluylendiamin und Aethyloxamat in concentrirter, absolut alkoholischer Lösung gewonnen. Das auf ersterem Wege erhaltene Amidotolyloxamäthan schmolz bei 166 bis 168°, das auf die andere Art bereitete Product krystallisirte aus Alkohol in fettglänzenden, farblosen, bei 168 bis 170° schmelzenden Blättchen. *Acetylamidotolyloxamäthan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}C_2H_3O, -NH_{[4]}-C_2O_2-OC_2H_5)$, durch Kochen des Oxamäthans mit Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 192° schmelzenden, in kaltem Alkohol kaum löslichen Blättchen. *Sulfocarbanilotolyloxamäthan*, $(CH_3)COH_3(-NHCSNHC_6H_{5[2]}, -NH_{[4]}-C_2O_2-OC_2H_5)$, durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Oxamäthan und Phenylsenföl in absolut alkoholischer Lösung neben einer in Alkohol wenig löslichen, gelblichen, sandigen, ein bei 198° schmelzendes Pulver vorstellenden Verbindung erhalten, bildet bei 154 bis 155° schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen auf ca. 180° verwandelt sich das Amidotolyloxamäthan in *Toluylenoxamid*, $C_7H_6(-NH-, -NH-)C_2O_2$ oder $C_7H_6(-NH-C_2O_2-NH-, -NH-C_2O_2-NH-)C_7H_6$, welches sich als gelbe, gegen

[1]) Ann. Chem. 268, 305.

260° unter Gasentwickelung und Kohleabscheidung sich zersetzende Verbindung darbietet, in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist, sich aber in concentrirter Schwefelsäure unverändert löst. Diese Lösung färbt sich mit sehr wenig Salpetersäure blutroth, und Wasser fällt aus dieser Lösung eine Nitroverbindung, welche letztere sich aus Alkohol in gelben, kystallinischen Flocken abscheidet. Diese lösen sich wieder mit blutrother Farbe in Schwefelsäure. Das *Monoamidotolylurethan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{2[2]}, -NH_{[4]}COOC_2H_5)$, entsteht als salzsaures Salz neben dem von Lussy [1]) beschriebenen Toluylendiurethan bei der Einwirkung von Aethylchloroformiat auf eine abgekühlte weingeistige Lösung von Toluylendiamin. Das aus dem salzsauren Salze mittelst concentrirter Kalilauge abgeschiedene *Amidotolylurethan* krystallisirt in langen, platten, perlmutterglänzenden, öfters netzartig vereinigten, bei 90 bis 91° schmelzenden Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, kaum in kaltem, mäſsig löslich in heiſsem Wasser. Sein *salzsaures Salz* krystallisirt schlecht, das *Chloroplatinat* ist orange gefärbt. Von weingeistigem Ammoniak resp. Anilin wird das Amidotolylurethan nicht angegriffen. Beim Kochen desselben mit Anilin ohne Zusatz von Weingeist wird Diphenylharnstoff gebildet. Mit Phenylsenföl vereinigt sich das Amidotolylurethan zu dem in färblosen, bei 154 bis 155° schmelzenden Prismen krystallirenden *Sulfocarbanil-Tolylurethan*, $C_7H_6(-NH_{[2]}CSNHC_6H_5, -NH_{[4]}COOC_2H_5)$. Bei Anwendung von Phenylsenföl im Ueberschuſs bilden sich noch andere schwefelhaltige Körper, von denen nur ein in glänzenden, bei 148 bis 150° schmelzenden Blättchen krystallisirender rein abgeschieden werden konnte. — Bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf Toluylendiurethan [1]) unter Zusatz von Alkohol entsteht neben anderen Verbindungen als Hauptproduct bei 64 bis 65° schmelzendes *Phenylthiourethan*, $CS(-NHC_6H_5, -OC_2H_5)$. Durch Kochen von Amidotolylurethan in alkoholischer Lösung mit Oxaläther bildet sich *Oxamäthanotolylurethan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}-C_2O_2-OC_2H_5, -NH_{[4]}COOC_2H_5)$, welches in dünnen, bis zu 1 cm

---

[1]) JB. f. 1874, 755 f.

langen, bei 128° schmelzenden Prismen krystallisirt und durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in das hübsche, farblose, kleine, bei 223° schmelzende, Prismen bildende *Oxamidotolylurethan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}-C_2O_2-NH_2, -NH_{[4]}COOC_2H_5)$, übergeht. Das mit dem Oxamäthanotolylurethan stellungsisomere *Urethanotolyloxamäthan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}COOC_2H_5, -NH_{[4]}-C_2O_2-OC_2H_5)$, wird durch Einwirkung von Aethylchloroformiat auf Amidotolyloxamäthan in absolut alkoholischer Lösung unter Eiskühlung erhalten, und zwar als farblose, sphärisch oder concentrisch vereinigte, feine, seideglänzende, bei 131° schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak geht es in das bei 209° schmelzende *Urethanotolyloxamid*, $C_2H_5(-NH_{[2]}COOC_2H_5, -NH_{[4]}-C_2O_2-NH_2)$, über. — In Beantwortung der Frage, in welche der beiden Amidgruppen des Toluylendiamins ein Säureradical zuerst substituirend eintritt, wiesen die Ersteren hieran anschliefsend nach, dafs die Aethoxalgruppe zuerst auf den Wasserstoff der zum Methyl in Parastellung sich befindenden Amidgruppe des (2,4)-Toluylendiamins substituirend einwirkt. Zu dem Ende führten Sie Orthotoluidin nach der Methode von Nölting und Collin[1]) in Nitrotoluidin, $C_6H_3(-CH_{3[1]}, -NH_{2[2]}, -NO_{2[4]})$, über und verwandelten dieses durch Behandeln mit Aethylchloroformiat in *p-Mononitrotolylurethan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}COOC_2H_5, -NO_{2[4]})$, welches farblose, seideglänzende, bei 137° schmelzende, in heifsem Wasser etwas, in kaltem Wasser wenig, sowie in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln bildet. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird es zu *p-Amidotolylurethan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}COOC_2H_5, -NH_{2[4]})$, reducirt, welches, wie das direct aus Toluylendiamin mit Aethylcloroformiat dargestellte Amidotolylurethan, bei 91° schmilzt, dagegen aber in harten, dicken, an der Luft sich leicht gelb färbenden, kurzen Prismen krystallisirt, sowie beim Erhitzen mit Oxaläther in weingeistiger Lösung in das bei 131° schmelzende Urethanotolyloxamäthan übergeht, welches beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak obiges bei 209° schmelzende Urethano-

---

[1]) JB. f. 1884, 660 ff.

tolyloxamid liefert. Die *Amidotolyloxamsäure*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{2[3]}, -NH_{[4]}-C_2O_2-OH)$, deren Bildung bei der Darstellung von Amidotolyloxamäthan aus Toluylendiamin und Oxaläther in alkoholischer, etwa 5 bis 8 Proc. Wasser enthaltender Lösung schon oben erwähnt wurde, wird auch direct durch Erhitzen von Toluylendiamin mit entwässerter Oxalsäure in absolut alkoholischer Lösung erhalten. Sie bildet kleine, bei 223° unter Zersetzung schmelzende Krystalle, löst sich als Amidosäure leicht in verdünnten, wässerigen Alkalien wie Mineralsäuren und wird beim Erwärmen der alkalischen Lösung theilweise in Toluylendiamin und Alkalioxalat zersetzt. Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak bildet sie ein Gemenge von Amidotolyloxamid, Oxamid und Ammoniumoxalat. Deren *Kaliumsalz*, $NH_2C_7H_6NHC_2O_3K$, krystallisirt in fast farblosen, in Wasser leicht löslichen Schuppen; das *Baryumsalz*, $(NH_2C_7H_6NHC_2O_3)_2Ba.2H_2O$, bildet ein weißes, allmählich krystallinisch werdendes Pulver. Beim Kochen der Amidotolyloxamsäure mit Anilin wird der Hauptsache nach Oxanilid als Zersetzungsproduct erhalten. *Amidotolyloxamid*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{2[3]}, -NH_{[4]}C_2O_2NH_2)$, welches durch Behandeln von Amidotolyloxamäthan in nicht zu verdünnter weingeistiger Lösung mit alkoholischem Ammoniak und auch durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Toluylendiamin mit Aethyloxamat erhalten wird, stellt kleine, glänzende, bei 203° schmelzende Schuppen vor. Durch Kochen von Amidotolyloxamäthan mit Anilin und ebenso beim Zusammenschmelzen von Toluylendiamin mit Phenyloxamäthan bildet sich das bei 185 bis 186° schmelzende *Amidotolyloxanilid*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{2[2]}, -NH_{[4]}C_2O_2NHC_6H_5)$. Alle im Vorhergehenden beschriebenen, noch die eine Amidgruppe des Toluylendiamins enthaltenden Verbindungen geben mit Furfurol und Säure ferner die bekannte rothe oder rothviolette Farbenreaction aromatischer, primärer Amine. *Urethanotolyloxamsäure*, $[(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}COOC_2H_5, -NH_{[4]}C_2O_2OH)]_2.H_2O$, durch Behandeln von Kaliumamidotolyloxamat in ätherischer Lösung mit Aethylchloroformiat gewonnen, krystallisirt in kleinen, farblosen, in Alkohol sehr leicht, in Wasser ziemlich, in Aether wenig löslichen, bei 168 bis 170° schmelzenden Blättchen. Das *Silber-*

salz derselben ist ein weifses Krystallpulver, das *Kupfersalz* ein grüner, flockiger Niederschlag. Die stellungsisomere *Urethanotolyloxamsäure*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}C_2O_2OH, -NH_{[4]}COOC_2H_5)$, bildet sich wahrscheinlich in geringer Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des bei 128° schmelzenden Oxamäthanotolylurethans (S. 1923); es stellt in Wasser sehr leicht lösliche, deutlich krystallinische Krusten von intensiv süfsem Geschmack vor. Noch süfser als die Säure schmeckt das *Ammoniumsalz*, und das farblose, krystallinische, in Wasser schwer lösliche *Silbersalz* schmeckt ebenfalls süfs. *Uramidotolyloxamsäure*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}CONH_2, -NH_{[4]}C_2O_2OH)$, durch Behandeln von Amidotolyloxamsäure in wässeriger Lösung mit Kaliumcyanat dargestellt, bildet ein farbloses, bei 203° schmelzendes, in Wasser nicht, wohl aber in verdünnten, wässerigen Alkalien lösliches Pulver; es zersetzt in der Wärme auch die Alkalicarbonate. Das durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Amidotolyloxamäthan als Sulfat in wässeriger Lösung erhaltene *Uramidotolyloxamäthan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}CONH_2, -NH_{[4]}C_2O_2OC_2H_5)$, schmilzt bei 218°, löst sich nur wenig in kochendem Wasser und Alkohol, und wird durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 80 bis 100° in das bei 239° schmelzende, in kochendem Weingeist kaum lösliche *Uramidotolyloxamid*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}CONH_2, -NH_{[4]}C_2O_2NH_2)$, übergeführt, welches auch direct durch Behandeln von Amidotolyloxamid als Sulfat in wässeriger Lösung mit Kaliumcyanat erhalten wird. *Toluylendioxamäthan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}C_2O_2OC_2H_5, -NH_{[4]}C_2O_2OC_2H_5)$, durch Kochen von Amidotolyloxamäthan in absolut alkoholischer Lösung mit Oxaläther dargestellt, wird, aus Aether krystallisirt, in schwach gelblich gefärbten, aus kleinen Nadeln bestehenden Krusten gewonnen, schmilzt bei 130° und löst sich kaum in heifsem Wasser. Die weingeistige Lösung fluorescirt. Ebenso wird *Oxamäthanotolyloxamid*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}C_2O_2OC_2H_5, -NH_{[4]}C_2O_2NH_2)$, durch Kochen von Amidotolyloxamid in weingeistiger Lösung mit Oxaläther oder Aethyloxamat in büschelförmig vereinigten, farblosen, gegen 210° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln gewonnen. *Oxamidotolyloxamäthan*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[2]}C_2O_2NH_2, -NH_{[4]}C_2O_2OC_2H_5)$, welches beim

Schmelzen von Amidotolyloxamäthan (4 g) mit Aethyloxamat (2,25 g) bei 130 bis 135° entsteht, bildet kleine, farblose, verfilzte, ohne wirkliche Schmelzung gegen 220° sich zersetzende Nadeln. Toluylendioxamäthan, Oxamäthanotolyloxamid und Oxamidotolyloxamäthan geben, falls in weingeistiger Lösung mit alkoholischem Ammoniak behandelt, *Toluylendioxamid*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[3]}C_2O_2NH_2, -NH_{[4]}C_2O_2NH_2)$, welches ein weifses, krystallinisches, in heifsem Weingeist nur mäfsig lösliches, ohne Schmelzung oberhalb 220° sich zersetzendes Pulver vorstellt und beim Kochen mit Anilin wahrscheinlich in das entsprechende Toluylendioxanilid übergeht. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Toluylendioxamids wird schliefslich noch in geringer Menge *Toluylendioxamsäure*, $(CH_3)C_6H_3(-NH_{[3]}C_2O_2OH, -NH_{[4]}C_2O_2OH)$, erhalten. Dieselbe zeigt wenig gelblich gefärbte, deutlich krystallinische Krusten und besitzt ferner einen stark süfsen Geschmack. Von der Säure wurden das Silber-, Blei- und Baryumsalz dargestellt.

F. Krafft und H. Karstens[1]) berichteten über die *Darstellung von Di-p-toluylamid und Di-o-toluylamid* aus den entsprechenden Tolunitrilen im Anschlufs an Ihre früheren Mittheilungen[2]) über die Darstellung von Dibenzamid und Diacetamid aus Benzonitril resp. Acetonitril. Sie wiesen dabei nach, dafs man bei der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf die Nitrile zuerst stets Imidodiamide (resp. diesen nahestehende Imidosulfosäuren) und erst durch Zersetzung dieser die Diamide erhält. Derart erhielten Sie *Imidodi-p-toluylamid*, $CH_3C_6H_4C(NH)NHCOC_6H_4CH_3$, durch Behandeln von p-Tolunitril (10 Thln.) mit stark rauchender Schwefelsäure (7 Thln.) unter Kühlung, Lösen des harzartigen Productes in Wasser und Fällen der filtrirten Lösung mit Ammoniak, in weifsen, bei 145° schmelzenden, in Alkohol löslichen Krystallnadeln. Wird die filtrirte wässerige Lösung nicht mit Ammoniak gefällt, sondern einige Zeit auf ca. 70° erwärmt, so krystallisirt das *Di-p-toluylamid*, $CH_3C_6H_4CO-NH-COC_6H_4CH_3$, in prächtig glänzenden, bei 155° schmelzenden

---

[1]) Ber. 1892, 452. — [2]) JB. f. 1890, 1771 f.

Nadeln aus. Bei der Destillation zerfällt dieses Diparatoluylamid in p-Tolunitril und p-Toluylsäure; beim Kochen mit Wasser oder stark verdünnten Säuren zersetzt es sich nur langsam, dagegen spaltet es sich beim Erhitzen mit Wasser auf ca. 140° in p-Toluylsäure und p-Toluylamid. In analoger Weise wurde das *Imidodi-o-toluylamid*, $CH_3C_6H_4C(NH)NHCOC_6H_4CH_3$, durch Erwärmen von o-Tolunitril (10 Thln.) mit rauchender Schwefelsäure (7 Thln.) auf 60 bis 70°, Lösen des Productes in kaltem Wasser und Fällen der Lösung mit Ammoniak, in kleinen, glänzenden, bei 103° schmelzenden Prismen gewonnen. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Reactionsproductes auf 60 bis 70° oder beim Erwärmen des Imidodiamides in saurer Lösung scheidet sich das *Di-o-toluylamid*, $CH_3C_6H_4CO-NH-COC_6H_4CH_3$, in feinen, in Alkohol löslichen, bei 147 bis 148° schmelzenden Krystallen aus. Dasselbe zerfällt beim Destilliren in o-Tolunitril und o-Toluylsäure, beim Erhitzen mit Wasser in o-Toluylamid und o-Toluylsäure, beim Erhitzen mit Alkohol in o-Toluylamid und o-Toluylsäure-Aethyläther. — Hieran anschliefsend wiesen Dieselben noch nach, dafs, entgegen den vorliegenden Angaben, bis jetzt zwei isomere Phenylester des Dibenzamids nicht existiren, da der neben dem von Gerhard und Chiozza [1]) durch Erhitzen von Benzanilid mit Benzoylchlorid erhaltenen Dibenzoylanilide, $(C_6H_5CO)_2N(C_6H_5)$, von Losanitsch [2]), sowie später von A. Higgin [3]) durch Erhitzen von Phenylsenföl mit Benzoësäure dargestellte und als *Dibenzoylanilid* beschriebene Körper sich nach Ihren Versuchen als nichts Anderes als Benzanilid erwies.

C. A. Bischof und A. Hausdörfer [4]) veröffentlichten eine Untersuchung über *p-Tolylglycin und seine Derivate.* Sie stellten den schon von P. J. Meyer [5]) beschriebenen *p-Toluidoëssigsäure-Aethyläther*, $CH_3C_6H_4NHCH_2COOC_2H_5$, durch einstündiges Erhitzen von Chloressigäther (100 g) mit p-Toluidin (175 g) dar. Derselbe siedet bei 279° und bildet grofse, bei 48 bis 49° schmelzende Krystalle, welche nach Messungen von Dofs dem asym-

[1]) JB. f. 1856, 501. — [2]) JB. f. 1873, 734. — [3]) JB. f. 1882, 520 f. — [4]) Ber. 1892, 2280. — [5]) JB. f. 1875, 731 f.; f. 1881, 677 f.

metrischen Systeme angehören. Ihr Axenverhältnifs ist $a:b:c$ $= 0{,}3878 : 1 : 0{,}2595$; der Winkel $\alpha = 90^0 92'$, $\beta = 112^0 49'$, $\gamma = 91^0 35^1/_2{}'$. Beobachtete Formen sind: $a = \infty \bar{P} \infty$, $b = \infty \breve{P} \infty$, $c = 0P$, $d = \infty 'P$, $e = {}_{,}P$, $\varepsilon = 'P$; gemessene Winkel: $a:b$ $= 91^0 52'$; $a:c = 112^0 50'$; $b:c = 91^0 2'$; $a:c = 75^0 48'$; $b:e$ $= 104^0 37'$; $a:\varepsilon = 137^0 36'$; $a:d = 160^0 31'$. Deren Spaltbarkeit ist vollkommen nach $\infty \breve{P} \infty$, ziemlich vollkommen nach $0P$. Durch Verseifen mit concentrirter wässeriger Kalilauge führten Sie den Ester in die schon von P. J. Meyer (l. c.) und von P. Schwebel[1]) dargestellte *p-Toluidoëssigsäure (p-Tolylglycin, p-Tolylglococoll)*, $CH_3C_6H_4NHCH_2COOH$, über, welche, aus Chloroform krystallisirt, farblose, bei 115 bis 118⁰ schmelzende, in Alkohol, heifsem Wasser, wässerigen Alkalien, verdünnten Mineralsäuren sehr leicht, in heifsem Benzol, Chloroform, Aether und kaltem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Benzol, Chloroform und Aether schwer lösliche Blättchen bildet und in der Kalischmelze die Indigoreaction giebt. Die von Schwebel (l. c.) früher als p-Tolylglycin bezeichnete, bei 166 bis 168⁰ schmelzende Verbindung erwies sich als das *saure Toluidinsalz der p-Tolylimidodiëssigsäure*, $CH_3C_6H_4N(-CH_2COOH, -CH_2COONH_3C_6H_4CH_3)$. Das *p-Tolylimidodiëssigsäureditoluid*, $CH_3C_6H_4N(CH_2CONHC_6H_4CH_3)_2$, durch Erhitzen von p-Tolylglycin (10 g) mit p-Toluidin (3,3 g) auf 200⁰ dargestellt, krystallisirt in feinen, farblosen, bei 213 bis 215⁰ schmelzenden Nädelchen. Die bei der Spaltung ihres sauren Toluidinsalzes (des Schwebel'schen Glycins) entstehende *p-Tolylimidodiëssigsäure*, $[CH_3C_6H_4N(CH_2COOH)_2]_2 . H_2O$, wurde auch durch einstündiges Erhitzen von p-Tolylglycin (10 g), Chloressigsäure (6 g) und calcinirter Soda (10 g) in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade erhalten. Sie stellt glänzende, bei 100⁰ unter Wasserabgabe sich zersetzende und bei 120⁰ schmelzende, in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, heifsem Chloroform und Wasser leicht, in Benzol schwerer, in Ligroïn nicht lösliche Nadeln vor. Das schon von Paal und Otten[2]) beschriebene *Acetyl-p-tolylglycin*, $CH_3C_6H_4N(COCH_3)CH_2COOH$, erhielten die Ersteren

[1]) JB. f. 1877, 760 f. — [2]) JB. f. 1890, 963 f.

durch Erhitzen von p-Tolylglycin mit Essigsäureanhydrid in farblosen, bei 175 bis 176° schmelzenden, in Alkohol, Chloroform, Essigäther sehr leicht, in Benzol, Aether und Wasser schwerer, in Ligroïn nicht löslichen Blättchen. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Schwebel'sche Tolylglycin vom Schmelzpunkte 166 bis 168° wurde neben Acet-p-toluid vom Schmelzpunkte 147°, bei 222° schmelzendes *p-Tolylimidodiëssigsäuremonoamid*, $CH_3C_6H_4N(-CH_2COOH, -CH_2CONH_2)$, gewonnen. Beim Erhitzen auf 200° verwandelt sich das bei 116 bis 118° schmelzende p-Tolylglycin in das schon von Abenius[1]) und auch von den Ersteren[2]) auf anderem Wege erhaltene, in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkte 254 bis 255° krystallisirende *Di-p-tolyl-α,γ-diacipiperazin*, $CH_3C_6H_4N(-CH_2-CO-, -CO-CH_2-)NC_6H_4CH_3$. Daneben entsteht noch bei 185° schmelzendes, sehr voluminöses, farbloses, seideglänzendes, in Wasser und Aether nicht, in Alkohol und Benzol leicht lösliches, Nadeln bildendes *Di-p-tolyl-α,δ-diacipiperazin*, $CH_3C_6H_4N(-CH_2-CO-, -CH_2-CO)NC_6H_4CH_3$, welches durch alkoholisches Kali in *p-Tolylimidodiëssigsäure-p-toluidamid*, $CH_3C_6H_4N(-CH_2CONH_2, -CH_2CONHC_6H_4CH_3)$, gespalten wird, welches bei 209° schmelzende, farblose Nadeln vorstellt. Der dabei in geringer Menge als Nebenproduct auftretende, bei 142 bis 145° schmelzende Körper hat die Formel $C_{25}H_{27}N_3O_2$ und wahrscheinlich die Zusammensetzung eines *Toluids des Tolylglycinyltolylglycins*, $(CH_3C_6H_4NHCH_2CO-, CH_3C_6H_4NHCOCH_2-)NC_6H_4CH_3$. Bei der Spaltung des Di-p-tolyl-α,δ-diacipiperazins mit alkoholischem Kali fällt nach Verdunsten des Alkohols auf Zusatz von Essigsäure *p-Tolylimidodiëssigsäuremonotoluid*, $CH_3C_6H_4N(-CH_2COOH, -CH_2CONHC_6H_4CH_3)$, vom Schmelzpunkte 222° aus, welches früher[3]) schon auf anderem Wege erhalten war. Durch Erhitzen von p-Tolylglycintoluid in Xylollösung mit einer 20procentigen Phosgenlösung in Toluol auf 140° wurde *Di-p-tolylhydantoïn*, $CH_3C_6H_4N\underbrace{CH_2CON}_{CO}C_6H_4CH_3$, in farblosen, bei 175°

---

[1]) JB. f. 1889, 839 ff. — [2]) JB. f. 1890, 1030. — [3]) Daselbst, S. 1032.

schmelzenden Blättchen erhalten, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol in der Hitze leicht, in Chloroform, Aceton, Anilin, Xylol, Eisessig auch in der Kälte lösten und in Ligroïn schwer löslich erwiesen. Bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid an Stelle von Phosgen auf p-Tolylglycintoluid in Benzollösung entstand *Monochloracetyl-p-tolylglycintoluid*, $CH_3C_6H_4N(COCH_2Cl)CH_2CONH C_6H_4CH_3$, welches feine, weifse, bei 158° schmelzende, in Alkohol und Chloroform leicht, in heifsem Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Aceton ziemlich leicht, in Ligroïn, verdünnten Mineralsäuren und concentrirter Salzsäure nicht lösliche Nadeln bildet, sowie durch Natriumäthylat nicht in Di-p-tolyl-α,γ-diacipiperazin, sondern direct zu p-Tolylglycintoluid gespalten wird.

W. Autenrieth und O. Hinsberg[1]) berichteten im Anschlufs an die Untersuchungen von Hinsberg[2]), Witt[3]), O. Fischer[4]), Nietzki und Kehrmann[5]), sowie v. Pechmann[6]) betreffs der Bildung von Chinoxalinen und Azinen über *einige Derivate des o-Toluylendiamins*. Sie fanden, dafs die *Mandelsäure* anscheinend nicht im Stande ist, sich mit o-Toluylendiamin zu dem erwarteten Hydrooxyphenyltoluchinoxalin zu condensiren, und dafs ebenso auch das *Benzolaceton* mit o-Toluylendiamin kein Chinoxalinderivat liefert. Dagegen verbindet sich o-Toluylendiamin mit Oxalessigäther schon in der Kälte, am besten in essigsaurer Lösung, zu dem bei 172 bis 173° schmelzenden *Oxytoluchinoxalinessigsäure-Aethyläther*, $C_7H_6(-N{=}C{-}OH, -N{=}C-CH_2COOHC_2H_5)$, welcher in Wasser kaum, in Alkohol und Eisessig mäfsig sich löst, von Aether nur in geringem Mafse aufgenommen wird. Er zeigt das Verhalten eines Phenols, da er von verdünnter, kalter Natronlauge farblos gelöst wird, während Sodalösung in der Kälte nicht darauf einwirkt. Wird er längere Zeit mit Natronlauge gekocht, so werden Alkohol und Kohlensäure abgespalten und es resultirt eine Verbindung von der Zusammensetzung und den Eigenschaften eines *Oxymethyltoluchinoxalins*,

1) Ber. 1892, 604. — 2) JB. f. 1887, 1057 ff.; f. 1891, 2028 ff. — 3) JB. f. 1887, 1132 f. — 4) JB. f. 1891, 983 ff. — 5) JB. f. 1887, 1476 ff. — 6) Daselbst, S. 1157 ff.

$C_7H_6(-N{=}COH, -N{=}C-CH_3)$. *Monochloracetessigäther* verbindet sich mit *o-Toluylendiamin* zu keinem Chinoxalinderivat, sondern es entsteht ein Condensationsproduct, welches wahrscheinlich analog dem von Ladenburg und Rügheimer [1]) beschriebenen Condensationsproducte von Acetessigäther und Toluylendiamin nach der Formel $C_7H_6{=}(-NH-, -NH-){=}C{=}(-CH_3, -CHCl-COOC_2H_5)$ zusammengesetzt ist. Der Körper schmilzt beim raschen Erhitzen auf 110° zu einer farblosen Flüssigkeit und bildet er in Wasser nicht, in heifsem Alkohol und Aether leicht lösliche, farblose Nadeln. Durch Mineralsäuren und ebenso auch durch Alkalien wird er in Chloracetessigäther und ein Salz des Toluylendiamins gespalten. Durch Kochen in verdünnter alkoholischer Lösung wird er in dasselbe Umsetzungsproduct, *Aethenyltoluylendiamin* [2]), übergeführt, welches aus der Acetessigätherverbindung durch Schmelzen bei 108° erhalten wird.

O. Forte [3]) berichtete über die *Darstellung und Eigenschaften einiger Salze der Kresolglycolsäuren.* Das *o-kresolglycolsaure Kalium*, $C_9H_9O_3K$, durch Neutralisiren der Säure mit Potasche gewonnen, krystallisirt in weifsen, glänzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Das *m-kresolglycolsaure Kalium*, $C_9H_9O_3K$, bildet schöne, weifse, glänzende, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger leicht lösliche Flitter. Das *p-kresolglycolsaure Kalium*, $C_9H_9O_3K$, stellt weifse, glimmerartige, in Wasser sehr leicht lösliche Täfelchen vor. Das *o-kresolglycolsaure Natrium*, $C_9H_9O_3Na . H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, glänzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger leicht löslichen Tafeln. Das *m-kresolglycolsaure Natrium*, $C_9H_9O_3Na . 2H_2O$, bildet weifse, glimmerartige, in Wasser sehr leicht lösliche, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Täfelchen. Das *p-kresolglycolsaure Natrium*, $C_9H_9O_3Na . H_2O$ (oder $1^1/_2 H_2O$), enthält 1 resp. $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das *o-kresolglycolsaure Ammonium*, $(C_9H_9O_3NH_4)_2 . H_2O$, wird in glänzenden, prisma-

---

1) JB. f. 1879, 435 f. — 2) Daselbst und JB. f. 1875, 677. — 3) Gazz. chim. ital. 22b, 525.

tischen, $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nädelchen gewonnen. Das *m-kresolglycolsaure Ammonium*, $C_9H_9O_3NH_4$, bildet in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, kein Krystallwasser enthaltende, feine Nädelchen und Flitter. Das *p-kresolglycolsaure Ammonium*, $C_9H_9O_3NH_4$, krystallisirt in grofsen, farblosen, durchsichtigen, kein Krystallwasser enthaltenden Tafeln, welche in heifsem Wasser leichter löslich sind wie in kaltem. Das *o-kresolglycolsaure Lithium*, $(C_9H_9O_3Li)_2 . 5H_2O$, stellt in Wasser und Alkohol äufserst leicht lösliche, $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser fassende, weifse Wärzchen von strahliger Structur vor. Das *m-kresolglycolsaure Lithium*, $C_9H_9O_3Li . H_2O$, bildet ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht lösliche, nur 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Warzen von strahliger Structur. Das *p-kresolglycolsaure Lithium*, $C_9H_9O_3Li . H_2O$, wird in perlmutterglänzenden, weifsen Krystallen mit 1 Mol. Wasser erhalten, in Wasser, in der Wärme leichter als in der Kälte, lösliche Flitter zeigend. Das schon von Oglialoro und Cannone [1]) dargestellte *o-kresolglycolsaure Baryum*, $(C_9H_9O_3)_2Ba . 4H_2O$, enthält 4 Mol. Krystallwasser, das von Oglialoro und Forte [2]) bereitete *m-kresolglycolsaure Baryum*, $(C_9H_9O_3)_2Ba . 6H_2O$, ferner 6 Mol. Krystallwasser und das von Napolitano [3]) schon beschriebene *p-kresolglycolsaure Baryum*, $(C_9H_9O_9)_2Ba . 2H_2O$, endlich 2 Mol. Krystallwasser. Das *o-kresolglycolsaure Strontium*, $(C_9H_9O_3)_2Sr . 4H_2O$, krystallisirt in weifsen, glimmerartigen, 4 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser wenig löslichen Tafeln. Das *m-kresolglycolsaure Strontium*, $(C_9H_9O_3)_2Sr . 4H_2O$, bildet weifse, glänzende, in Wasser nur wenig lösliche, 4 Mol. Krystallwasser enthaltende Flitter. Das *p-kresolglycolsaure Strontium*, $(C_9H_9O_3)_2Sr$, wird in kleinen, weifsen, sternförmig gruppirten, in Wasser wenig löslichen, kein Krystallwasser enthaltenden Nadeln gewonnen. Das *o-kresolglycolsaure Calcium*, $(C_9H_9O_3)_2Ca . 3H_2O$, stellt lange, weifse, seideglänzende, 3 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln vor. Das *m-kresolglycolsaure Calcium*, $(C_9H_9O_3)_2Ca . 3H_2O$, bildet lange, gleichsam nadelförmige Flitter, welche in heifsem Wasser viel

[1]) JB. f. 1888, 1958 f. — [2]) JB. f. 1890, 1897 f. — [3]) JB. f. 1883, 1044.

löslicher sind wie in kaltem und 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Das *p-kresolglycolsaure Calcium*, $(C_9H_9O_3)_2Ca.H_2O$, krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser ziemlich löslichen Nadeln. Das *o-kresolglycolsaure Magnesium*, $(C_9H_9O_3)_2Mg.6H_2O$, wird in sehr kleinen, glänzenden, zu Warzen vereinigten, in Wasser sehr leicht löslichen, 6 Mol. Krystallwasser enthaltenden Schüppchen gewonnen. Das *m-kresolglycolsaure Magnesium*, $(C_9H_9O_3)_2Mg.4H_2O$, stellt weifse, in Wasser leicht lösliche, 4 Mol. Krystallwasser enthaltende Warzen vor. Das *p-kresolglycolsaure Magnesium*, $(C_9H_9O_3)_2Mg.4H_2O$, bildet farblose, sternförmig gruppirte, 4 Mol. Krystallwasser enthaltende, in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem jedoch leicht lösliche Prismen. Das *o-kresolglycolsaure Zink*, $(C_9H_9O_3)_2Zn.3H_2O$, wird in sehr feinen, seideglänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen, mit 3 Mol. davon krystallisirenden Nadeln erhalten. Das *m-kresolglycolsaure Zink*, $(C_8H_9O_3)_2Zn.2H_2O$, bildet weifse, in Wasser leicht lösliche, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln. Das *p-kresolglycolsaure Zink*, $(C_9H_9O_3)_2Zn$, krystallisirt in äufserst feinen, weifsen, in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem dagegen wenig löslichen, krystallwasserfreien Nadeln. Das *o-kresolglycolsaure Cadmium*, $(C_9H_9O_3)Cd.2H_2O$, stellt grofse, farblose, glänzende, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Tafeln vor. Das *m-kresolglycolsaure Cadmium*, $(C_9H_9O_3)_2Cd.2H_2O$, wird in farblosen, glänzenden, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in heifsem Wasser ziemlich, in kaltem freilich weniger löslichen Prismen gewonnen. Das *p-kresolglycolsaure Cadmium*, $[(C_9H_9O_3)_2Cd]_2.5H_2O$, krystallisirt in grofsen, glänzenden, farblosen, $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltenden Tafeln. Das schon von Oglialoro und Cannone (l. c.) beschriebene *o-kresolglycolsaure Blei*, $(C_9H_9O_3)_2Pb.H_2O$, enthält 1 Mol. Krystallwasser. Das *m-kresolglycolsaure Blei*, $(C_9H_9O_3)_2Pb$, ist ein weifser, amorpher, in Alkohol wenig, in Wasser fast nicht löslicher Niederschlag. Das schon von Napolitano (l. c.) dargestellte *p-kresolglycolsaure Blei*, $(C_9H_9O_3)_2Pb.H_2O$, enthält 1 Mol. Krystallwasser. Das *o-kresolglycolsaure Kupfer*, $(C_9H_9O_3)_2Cu.5H_2O$, krystallisirt in himmelblauen, glänzenden, feinen, 5 Mol.

Krystallwasser enthaltenden, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem ferner ziemlich schwer löslichen Täfelchen. Das *m-kresolglycolsaure Kupfer*, $(C_9H_9O_3)_2Cu.2H_2O$, bildet hellblaue, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende, in kaltem Wasser wenig, in heifsem jedoch sehr viel leichter lösliche Nädelchen. Das *p-kresolglycolsaure Kupfer*, $(C_9H_9O_3)_2Cu.2H_2O$, wird in feinen, nadelförmigen, sternförmig gruppirten, hellblauen, 2 Mol. Krystallwasser zeigenden, in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heifsem etwas leichter löslichen Prismen erhalten. Alle drei Kupfersalze sind im wasserfreien Zustande von weifser Farbe. Das *o-kresolglycolsaure Silber*, $C_9H_9O_3Ag$, stellt ein weifses, in Wasser fast unlösliches, am Licht sich etwas veränderndes, krystallinisches Pulver vor. Das *m-kresolglycolsaure Silber*, $C_9H_9O_3Ag$, ist ebenfalls ein weifses, am Licht sich wenig veränderndes, in Wasser unlösliches, krystallinisches Pulver. Das *p-kresolglycolsaure Silber*, $C_9H_9O_3Ag$, ist schon von Gabriel[1]) dargestellt. Das *o-kresolglycolsaure Mangan*, $(C_9H_9O_3)_2Mn.2H_2O$, krystallisirt in weifsen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Schüppchen. Das *m-kresolglycolsaure Mangan*, $(C_9H_8O_3)_2Mn.2H_2O$, bildet weifse, glimmerartige, mit 2 Mol. Wasser krystallisirende Flitter, welche in heifsem Wasser leichter löslich sind wie in kaltem. Das *p-kresolglycolsaure Mangan*, $(C_9H_9O_3)_2Mn.2H_2O$, wird in weifsen, glänzenden, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in heifsem Wasser wenig, in kaltem sodann sehr wenig löslichen Flittern erhalten. Das *o-kresolglycolsaure Kobalt*, $(C_9H_9O_3)_2Co.2H_2O$, krystallisirt in schön rosenroth gefärbten, rosettenförmig gruppirten, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Flittern. Das *m-kresolglycolsaure Kobalt*, $(C_9H_9O_3)_2Co.4H_2O$, stellt rosenroth gefärbte, schöne, 4 Mol. Wasser einschliefsende, in kaltem Wasser wenig, in heifsem indefs leichter lösliche Nadeln vor. Das *p-kresolglycolsaure Kobalt*, $[(C_9H_9O_3)_2Co]_2.9H_2O$, wird in schwach rosenroth gefärbten, prächtigen, $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser aufweisenden Rosetten erhalten. Das *o-kresolglycolsaure Nickel*, $(C_9H_9O_3)_2Ni.4H_2O$, krystallisirt in glänzenden, grünen, 4 Mol. Krystallwasser

[1]) Gazz. chim. ital. 1879, 9, 471; in den JB. nicht übergegangen.

zeigenden Schüppchen, welche in heifsem Wasser leichter löslich sind als wie in kaltem. Das *m-kresolglycolsaure Nickel*, $(C_9H_9O_3)_2Ni.4H_2O$, bildet grasgrüne, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter lösliche, 4 Mol. Krystallwasser enthaltende Warzen von strahliger Structur. Das *p-kresolglycolsaure Nickel*, $(C_9H_9O_3)_2Ni.4H_2O$, stellt grasgrüne, 4 Mol. Krystallwasser enthaltende Warzen von strahliger Structur vor, welche in heifsem Wasser leichter löslich sind wie in kaltem. Der durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas dargestellte *o-Kresolglycolsäure-Methyläther*, $C_{10}H_{12}O_3$, ist eine farblose, unter gewöhnlichem Drucke bei 248° siedende, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit von nicht angenehmem Geruch. Der analog gewonnene *m-Kresolglycolsäure-Methyläther*, $C_{10}H_{12}O_3$, siedet bei 258°, und der *p-Kresolglycolsäure-Methyläther*, $C_{10}H_{12}O_3$, ferner bei 257°. Diese Ester werden durch Kochen mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak in die Amide übergeführt, welche letztere auch durch Erhitzen der Ammoniumsalze auf circa 200° erhalten werden. Das *o-Kresolglycolsäureamid*, $C_9H_{11}O_2N$, krystallisirt in grofsen, bei 128° schmelzenden, in Alkohol und Benzol leicht, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leicht löslichen, glänzenden Tafeln. Das *m-Kresolglycolsäureamid*, $C_9H_{11}O_2N$, bildet sehr feine, weifse, bei 111 bis 112° schmelzende, in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser wenig, in heifsem jedoch ziemlich lösliche Nädelchen. Das *p-Kresolglycolsäureamid*, $C_9H_{11}O_2N$, stellt, aus Benzol krystallisirt, sehr feine, weifse, bei 126 bis 127° schmelzende Tafeln vor. Das durch Erhitzen der Säure mit Anilin auf 150 bis 160° dargestellte *o-Kresolglycolsäureanilid*, $C_{15}H_{15}O_2N$, bildet glänzende, weifse, bei 110° schmelzende Schuppen. Das analog gewonnene *m-Kresolglycolsäureanilid*, $C_{15}H_{15}O_2N$, wird in weifsen, nadelförmigen, bei 95° schmelzenden Krystallen erhalten. Das *p-Kresolglycolsäureanilid*, $C_{15}H_{15}O_2N$, krystallisirt in prismatischen, farblosen, bei 109° schmelzenden Nädelchen, zuweilen auch in weifsen, mikroskopischen Täfelchen. — Schliefslich bemerkte Forte noch, dafs durch Behandeln der Kresolglycolsäuren mit Salpetersäure direct die correspondirenden Nitrokresolglycolsäuren erhalten

werden, welche aus Gemischen verschiedener Isomeren bestehen, deren Trennung eine gewisse Schwierigkeit bietet.

A. v. Baeyer [1]) hat im Verfolg Seiner Abhandlungen [2]) über die *Constitution des Benzols* [3]) Seine Untersuchungen über die *Reductionsproducte der Phtalsäure* fortgesetzt. Die früher angewendete Numerirung der Kohlenstoffatome im Benzolring ist auch hier beibehalten worden. Das Zeichen Δ^{1} bedeutet ebenfalls wieder eine doppelte Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und 2, $\Delta^{1,3}$ zwei doppelte Bindungen zwischen 1 und 2, sowie zwischen 3 und 4. Bei der Bezeichnung der geometrischen Isomerie ist das Γ weggelassen, so dafs cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure die maleïnoïde und trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure die fumaroïde Form der $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure bedeuten. Die *trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure* wird am besten derart erhalten, dafs 20 g Phtalsäure und 32,8 g Natriumacetat in 200 g Wasser gelöst und unter Eiskühlung und starkem Umrühren mit 40 g 3 procentigem Natriumamalgam und 6 ccm 50procentiger Essigsäure versetzt werden. Ist das Natrium verschwunden, so wird das Eintragen einer gleichen Menge Amalgam und Essigsäure so oft wiederholt, bis 400 g Amalgam verbraucht sind. Die Beendigung der Operation wird daran erkannt, dafs Phtalsäure mit Bleiacetat nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Reactionsflüssigkeit wird dann mit 50 ccm 20procentiger Schwefelsäure versetzt und beiseite gestellt, bis das Natriumsulfat sich abgeschieden hat. Danach wird mit 150 ccm derselben Schwefelsäure angesäuert und die in seideglänzenden Nädelchen sich abscheidende Dihydrosäure durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die so erhaltene *trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure* krystallisirt in langen, flachen Prismen mit Endflächen. Sie schmilzt bei 210° und löst sich in 610 Thln. kaltem Wasser von 10°, sowie in 15 bis 17 Thln. kochendem Wasser. Mit Natriumamalgam läfst sie sich in der Kälte nicht weiter reduciren. Das *Bleisalz* der Säure wird in kurzen, dicken Prismen kry-

---

[1]) Ann. Chem. 269, 145. — [2]) JB. f. 1888, 814 ff.; f. 1889, 714 ff.; f. 1890, 1836 ff.; f. 1891, 1984 ff. — [3]) Bezüglich des theoretischen Theiles mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

stallisirt erhalten. Die Säure ist labil, sie geht beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge in ganz reine $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure über. Sie zeichnet sich durch leichte Oxydirbarkeit aus, entfärbt demnach Permanganatlösung sofort, reducirt ammoniakalische Silberlösung, und wird beim Kochen mit Kupferacetat oder Kupfersulfat unter Kohlensäureentwickelung in Benzoësäure übergeführt. Sie nimmt 4 Atome Brom auf, doch konnte das Tetrabromid nicht krystallisirt erhalten werden. Mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man aus demselben die ursprüngliche Säure zurück. Bromwasserstoffsäure in kalt gesättigter, wässeriger Lösung verwandelt die $\Delta^{3,5}$-Säure bei 100° in ein gesättigtes Dihydrobromid, welches durch Natriumamalgam in die Hexahydrophtalsäure verwandelt wird. Zinkstaub und Essigsäure wandeln das Dihydrobromid in keine ungesättigte Säure um, ein Zeichen, dafs die Bromatome nicht in der Orthostellung stehen. Beim Kochen dieses Dihydrobromids mit alkoholischer Kalilauge gelang es nicht, das Brom ganz herauszunehmen. — Die *cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure* wird als Anhydrid durch 7 Minuten langes Kochen der trans $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid erhalten. Nach dem Abkühlen wird das gleiche Volum Wasser hinzugefügt, das Essigsäureanhydrid durch Erwärmen zersetzt, und die Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt. Das ausgeschiedene Bleisalz der cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure wird mit Schwefelsäure zersetzt, mit Aether extrahirt, und die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Säure aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie in grofsen, sehr flächenreichen, farblosen Prismen gewonnen wird. Diese *cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure* ist in Wasser sehr viel leichter löslich als die Trans-Form; sie löst sich in 93 Thln. Wasser von 10° und schmilzt bei 173 bis 175°. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert dieselbe sehr leicht ein *Anhydrid*, welches aus Chloroformlösung in farblosen, bei 99 bis 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim Kochen wieder die unveränderte, maleïnoïde Säure liefert. Durch Kochen mit Wasser oder Natronlauge wird sie in die $\Delta^{2,6}$-Säure übergeführt. Gegen Silber- und Kupfersalz verhält sich die Säure ebenso wie die fumaroïde Säure. — Betreffs der schon früher beschriebenen

$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure [1]) ist nachzutragen, dafs die Darstellung am besten nach der Vorschrift von Astié [2]) gelingt, wobei nur zu bemerken ist, dafs das Natriumamalgam möglichst rein sein mufs. Für 60 g Phtalsäure werden 1200 g des reinen Amalgams verbraucht. Die Löslichkeit der Säure ist je nach der Temperatur verschieden, sie löst sich in 322 Thln. Wasser von 25° und in 506 Thln. Wasser von 10°. Bei längerem Erwärmen mit sehr concentrirtem, wässerigem oder alkoholischem Kali wird die Säure theilweise in die $\Delta^{2,4}$-Säure umgelagert. Durch Natriumamalgam wird sie in der Kälte nur langsam, in der Wärme zu Δ^{2}- und Δ^{4}-Tetrahydrosäure reducirt. Behandelt man die Säure nach der Methode von Ossian Aschan [3]) auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrome mit Natriumamalgam, so wird sie langsam unter Bildung von Δ^{2}- und von cis- und trans-Δ^{4}-Tetrahydrosäure reducirt. Durch Kaliumpermanganat wird sie zu Oxalsäure und Phtalsäure, durch alkalische Ferridcyankaliumlösung und ebenso durch frisch gefällten Braunstein in schwefelsaurer Lösung zu Benzoësäure oxydirt. Beim Kochen mit Acetylchlorid verwandelt sich die Säure in das *Anhydrid*, welches in grofsen, in Aether schwer, in Chloroform leicht löslichen, rhombischen Tafeln oder Prismen krystallisirt, bei 83 bis 84° schmilzt und sich unter Rückbildung der reinen $\Delta^{2,6}$-Säure sehr leicht in heifsem Wasser löst. Von kohlensaurem Natrium wird das Anhydrid sehr leicht mit orangerother Farbe gelöst; bringt man Lackmuspapier dazu, so wird es gebleicht, die blaue Farbe des Papiers kehrt aber nach kurzer Zeit wieder. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade verharzt das Anhydrid unter gleichzeitiger Bildung von Phtalsäureanhydrid. Bromwasserstoff führt die $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure in *2,6-Dibromtranshexahydrophtalsäure* über, welche beim Behandeln mit Natriumamalgam die trans-Hexahydrosäure liefert. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid giebt die 2,6-Dibromtranshexahydrophtalsäure ein bei 157° schmelzendes, aus Chloroformlösung in Tafeln krystallisirendes *Anhydrid*, beim Erwärmen mit Silberlösung wird sie in die ursprüngliche $\Delta^{2,6}$-Säure zurückgeführt,

---

[1]) JB. f. 1890, 1836 ff. — [2]) Daselbst, S. 1853. — [3]) JB. f. 1891, 1814 ff.

beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in die stellungsisomere $\Delta^{2,4}$-Säure verwandelt. Die *$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure* wird am besten in der Weise dargestellt, dafs 20 g Dihydrobromid $1^1/_2$ Stunden lang mit einer 4 Mol. Kali enthaltenden methylalkoholischen Kalilauge von der Concentration 1:2 auf dem Wasserbade erwärmt werden, die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Wasserdampf destillirt wird, bis der Alkohol und die nebenbei entstandenen flüchtigen Säuren (wahrscheinlich Hydrobenzoësäuren) abdestillirt sind, wonach aus der noch stärker angesäuerten und vom abgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit die neue Hydrophtalsäure mittelst Kochsalz abgeschieden wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet diese *$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure* kurze, rosettenförmig gruppirte, bei 179 bis 180° schmelzende Prismen. Sie entsteht auch beim Behandeln der $\Delta^{2,6}$-Säure mit concentrirtem, wässerigem oder alkoholischem Kali resp. Natron. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als die $\Delta^{2,6}$-Säure und zeigt die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Von der $\Delta^{2,6}$-Säure unterscheidet sie sich auch durch ihr Verhalten gegen Kupferacetat, indem sie in nicht zu concentrirter Lösung beim Erwärmen mit demselben ein weifses, amorphes, beim Erkalten sich wieder lösendes Salz abscheidet, wie es bei dem tiefgrünen Kupfersalz der $\Delta^{2,6}$-Säure nicht der Fall ist. Gegen Oxydationsmittel verhalten sich beide Säuren völlig gleich. Bei der Oxydation der $\Delta^{2,4}$-Säure in Sodalösung mit Kaliumpermanganat entsteht Oxalsäure und Phtalsäure, mit verdünnter Schwefelsäure und gefälltem Braunstein in der Kälte behandelt giebt sie, wie die $\Delta^{2,6}$-Säure, unter Kohlensäureentwickelung nur Benzoësäure, und dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung. Mit Silbernitrat und Ammoniak versetzt giebt die $\Delta^{2,4}$-Säure einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erhitzen ebenso bräunt wie der gleiche Niederschlag der $\Delta^{2,6}$-Säure. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird die $\Delta^{2,4}$-Säure in das *Anhydrid* übergeführt, welches aus Chloroform in schönen, farblosen, bei 102 bis 104° schmelzenden Würfeln krystallisirt und beim Erwärmen mit Wasser sich darin unter Rückbildung der ursprünglichen Säure löst. In Soda löst

sich das Anhydrid farblos, bleicht aber zugleich Lackmustinctur, wie das Anhydrid der $\Delta^{2,6}$-Säure. Ebenso wie die letztere Säure nimmt auch die $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure 2 Mol. Bromwasserstoff auf und geht dabei in *2,4-Dibromtranshexahydrophtalsäure* über, welche aus Aether in weifsen, rhombischen, bei 189 bis 190° schmelzenden Blättchen krystallisirt, gegen Kaliumpermanganat sehr beständig ist und durch Natriumamalgam zu trans-Hexahydrosäure reducirt wird. Die mit Soda neutralisirte $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure wird beim Behandeln mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrome und unter Eiskühlung zu *cis-Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäure* umgewandelt, welche aus Wasser in grofsen, gut ausgebildeten, bei 174° schmelzenden Prismen krystallisirt. 1 Thl. dieser neuen Hydrophtalsäure löst sich bei 6° in 108,1 Thln. Wasser, während die trans-Δ^{4}-Säure sich bei 6° erst in 690 Thln. Wasser löst. Die Säure ist identisch mit der früher [1]) als Δ^{3}-Tetrahydrosäure beschriebenen Säure; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert sie ein in schönen, quadratischen Tafeln krystallisirendes, bei 58 bis 59° schmelzendes Anhydrid. Die *$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure* endlich wird durch 6 Minuten langes Kochen der $\Delta^{2,4}$-Säure mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid und Lösen des so erhaltenen Anhydrids in heifsem Wasser in schönen, grofsen, flächenreichen, bei 153° schmelzenden Krystallen erhalten. Sie löst sich bei 6° in 59,7 Thln. Wasser und wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das *Anhydrid* übergeführt, welches Lackmustinctur nicht bleicht und in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 134 bis 135° schmelzen und auferordentlich leicht, wie Benzoësäure, in der Wärme in federförmigen, voluminösen Blättchen sublimiren, ein Verhalten, welches keine andere der bekannten Hydrophtalsäuren zeigt. Während alle anderen Dihydrosäuren Silber leicht reduciren, ist das *Silbersalz der $\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure* beständig; es krystallisirt in concentrisch gruppirten Blättchen. Ebenso wie die cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure giebt die letztere Hydrosäure ein in Essigsäure sehr schwer lösliches *Bleisalz* und mit Kupferacetat ein grünes, ebenfalls in

---

[1]) JB. f. 1890, 1836 ff.

Essigsäure schwer lösliches Salz. Von Natriumamalgam wird die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure nicht reducirt, dagegen entfärbt sie sofort Kaliumpermanganatlösung und giebt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nebst frisch gefälltem Braunstein und ebenso beim Kochen mit alkalischer Ferricyankaliumlösung nur Phtalsäure, jedoch keine Benzoësäure. Beim Kochen mit 10procentiger Natronlauge wird diese Dihydrosäure in ein Gemenge von $\Delta^{2,6}$- und $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure umgewandelt. Schliefslich ist noch zu erwähnen, dafs die Versuche, eine zwölfte $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure darzustellen, erfolglos geblieben sind.

Rich. Löwenherz [1]) berichtete über die *Darstellung der asymmetrischen Amidoïsophtalsäure aus o-Tolidin.* Zu dem Ende wurde ein käufliches Präparat durch Kochen mit Eisessig acetylirt und das Product mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die auf diese Weise erhaltene *Acetylamidoïsophtalsäure*, $C_6H_3(COOH)_2 NHCOCH_3$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei ca. 270° sich zersetzenden, in siedendem Wasser schwer, in Alkohol leichter löslichen Krystallen und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, (3 Vol. H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O), zu *Amidoïsophtalsäure*, $C_6H_3(COOH)_2NH_2$, verseift, welche aus Wasser krystallisirt farblose, über 300° schmelzende Nadeln bildet und in diesem noch bedeutend schwerer löslich ist als die Acetylverbindung. Die Amidoisophtalsäure wurde durch Umwandlung in die asymmetrische Oxyisophtalsäure identificirt. Die schon von Griefs [2]) dargestellte *Benzidin-o-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, wurde vom Ersteren durch Behandeln käuflicher o-Nitrobenzoësäure mit Zinkstaub und wässeriger Kalilauge im Ueberschufs, sowie Umlagerung der so gewonnenen o-Hydrazobenzoësäure durch Kochen mit Salzsäure als zeisiggrüner Niederschlag erhalten. Sie hat nur schwach basische Eigenschaften, wird aus ihrer salzsauren oder schwefelsauren Lösung durch Wasser wieder ausgefällt und verkohlt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bei ungefähr 250°. Ihr *salzsaures Salz* krystallisirt in farblosen, langen Nadeln. Aus der Benzidinorthodicarbonsäure ver-

---

[1]) Ber. 1892, 2795. — [2]) JB. f. 1874, 774; f. 1888, 1248.

mittelst der Sandmeyer'schen Reaction [1]) die *Diphenyltetracarbonsäure* zu erhalten, gelang nur schlecht. Dieselbe wurde deshalb durch Oxydation der früher von Demselben [2]) beschriebenen Ditolyldicarbonsäure dargestellt.

St. von Niementowski [3]) berichtete über die *Darstellung und Eigenschaften der α-Methyl-o-phtalsäure* und ihrer Derivate. Er erhielt die *α-Methyl-o-phtalsäure* aus dem von G. Glock [4]) beschriebenen *Homophtalonitril*. o-Amido-p-Tolunitril (13,2 g), durch Reduction des o-Nitro-p-tolunitrils [5]) mit Zinn und Salzsäure gewonnen, wurde fein gepulvert, in Wasser (400 ccm) suspendirt, mit Salzsäure (15,2 ccm) vom spec. Gewicht 1,20 versetzt und in diese Lösung langsam eine Lösung von Natriumnitrit (7 g) in Wasser (40 ccm) eingetragen. Die von dem sich als Nebenproduct abscheidenden Diazoamido-p-tolunitril abfiltrirte Diazolösung wurde in eine heiſse, aus 14 g Cyankalium (96 Proc.), 12,5 g Kupfervitriol und 75 g Wasser bereitete Kupfercyanür-Cyankaliumlösung eingetragen und das so erhaltene Homophtalonitril zur Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt. Durch dreistündiges Erhitzen mit Salzsäure (16 g) vom spec. Gewicht 1,19 im geschlossenen Rohr auf 140° wird das Homophtalonitril (3 g) zu *α-Methyl-o-phtalsäure*, $(CH_3)C_6H_3(COOH)_2$, verseift, welche harte, weiſse Krystallkrusten bildet, bei 152° schmilzt und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aethylacetat, Aceton und Cumol, leicht in siedendem Alkohol, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Toluol löst. Mit Resorcin erhitzt giebt die α-Methyl-o-phtalsäure eine gelbe Schmelze, welche von alkalihaltigem Wasser aufgenommen eine intensiv gelbgrün fluorescirende Lösung giebt. Bei der trockenen Destillation giebt die Säure *α-Methyl-o-phtalsäureanhydrid*, $(CH_3)C_6H_3(-CO-, -CO-)O$, welches in Nadeln oder undeutlich ausgebildeten kleinen Kryställchen krystallisirt, bei 92° schmilzt, sich in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löst und beim Kochen mit Wasser unter Wasseraufnahme wieder in die α-Methyl-o-phtalsäure übergeht. Mit

---

[1]) JB. f. 1884, 467. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1209 f. — [3]) Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 587. — [4]) JB. f. 1888, 1439 ff. — [5]) JB. f. 1889, 1062 ff.

Resorcin geschmolzen giebt es ebenso wie die freie Säure die charakteristische Fluoresceïnreaction. Durch Erhitzen von α-Methyl-o-phtalsäureanhydrid (2 Mol.) mit Harnstoff (1 Mol.) auf 170° wurde *α-Methylphtalimid*, $(CH_3)C_6H_3(-CO-, -CO-)NH$, gewonnen, welches kurze, bei 196° schmelzende, in Alkohol und Aceton, sowie in siedendem Wasser und siedendem Benzol leicht, auch in Alkalilaugen lösliche, in Mineralsäuren nicht lösliche Nadeln bildet. Analog dem von Aschan[1]) gewonnenen Phtaldiamid wurde auch durch Erhitzen von α-Methylphtalimid mit starkem Ammoniak *α-Methylphtaldiamid*, $(CH_3)C_6H_3(-CONH_2, -CONH_2)$, erhalten. Dasselbe krystallisirt in weifsen, bei 188° unter Ammoniakentwickelung schmelzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Beim Schmelzen geht dieses α-Methylphtaldiamid wieder in α-Methylphtalimid über. Aus der Mutterlauge des Diamids wurde sodann ein noch nicht näher untersuchter, bei 208° schmelzender Körper isolirt, welcher sich auch beim Kochen von α-Methylphtalimid mit starkem Ammoniak und Alkohol zu bilden scheint. *p-Tolyl-α-methylphtalimid*, durch trockene Destillation äquimolekularer Mengen der α-Methylphtalsäure mit p-Toluidin gewonnen, schmilzt bei 180°, ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Aethylacetat, schwerer in Aceton und siedendem Alkohol, ferner unlöslich in Wasser, Mineralsäuren und Alkalilaugen. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Amidophenol und α-Methylphtalsäureanhydrid auf 170°, sowie schliefslich auf 220° wurde *α-Methyloxyphtalanil (Oxyphenyl-α-methylphtalimid)* in concentrisch gruppirten weifsen, bei 205° schmelzenden, in Wasser nicht, in siedendem Benzol und Alkohol leicht, in Essigäther sehr leicht löslichen Lamellen erhalten, die sich auch in kaustischen und kohlensauren Alkalien lösen. Durch Lösen in Sodalösung und Zersetzen mit Salzsäure wird das α-Methyloxyphtalanil in *α-Methyloxyphtalanilsäure*, $(CH_3)C_6H_3[-COOH, -CONHC_6H_4OH]$, übergeführt, welche feine, weifse, bei 200° unter Gasentwickelung schmelzende, in ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Essigäther, Aceton und siedendem Alkohol lösliche, in Benzol und Chloroform unlösliche Nadeln bildet.

---

[1]) JB. f. 1886, 1448 f.

M. Fileti und E. Cairola[1]) stellten *Derivate der Homoterephtalsäure* dar. Diese letztere Substanz wurde nach den Angaben von Fileti und Basso[2]) aus der durch Reduction von Isopropylphenylglycolsäure[3]) mit Jodwasserstoffsäure gewonnenen Homocuminsäure dargestellt und durch Nitriren mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 bei 60 bis 70° in *Mononitrohomoterephtalsäure*, $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -NO_{2[3]}, -CH_{2[4]}COOH)$, umgewandelt. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in strohgelben, bei 222 bis 223° schmelzenden, in kaltem Wasser wenig, in heifsem jedoch leicht, in Alkohol sehr leicht, in Aether wenig, in Chloroform kaum, in Benzol und Petroläther gar nicht löslichen Tafeln. Aus der Mutterlauge dieser Mononitrohomoterephtalsäure wurde noch eine zweite in Nadeln vom Schmelzpunkt 170° krystallisirende Säure in sehr geringer Menge abgeschieden, welche wahrscheinlich eine *isomere* Mononitrohomoterephtalsäure ist. Der durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas dargestellte *Methylester* obiger Mononitrohomoterephtalsäure, $C_{11}H_{11}O_6N$, bildet farblose, bei 75 bis 77° schmelzende Plättchen und zeigt eine der freien Säure nicht zukommende Farbenreaction, indem seine alkoholische Lösung auf Zusatz von concentrirtem, wässerigem Ammoniak im Ueberschufs amethystviolette Farbe annimmt, welche Farbe beim Stehen in Folge des Entweichens von Ammoniak verschwindet, auf erneuten Zusatz von Ammoniak aber wieder erscheint. Die Stellung der Nitrogruppe in der Mononitrohomoterephtalsäure wurde durch Umwandlung derselben in Metanitroparatoluylsäure und ferner in ein Oxindolderivat festgestellt. Durch siebenstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120° liefs sich die Mononitrohomoterephtalsäure in die bei 189° schmelzende *m-Mononitro-p-toluylsäure*, $C_8H_7O_4N$, umwandeln. Aus dem mittelst Phosporpentachlorid dargestellten Chlorid wurde durch Behandeln desselben mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak das bis jetzt noch nicht bekannte *m-Mononitro-p-toluyl-*

[1]) Gazz. chim. ital. 22b, 389; J. pr. Chem. [2] 46, 563. — [2]) JB. f. 1891, 1882 ff. — [3]) Daselbst, S. 1880 ff.

säureamid, $C_8H_8O_3N_2$, dargestellt und, aus siedendem Wasser krystallisirt, in langen, strohgelben, bei 165 bis 166° schmelzenden, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem jedoch leicht, in Alkohol ziemlich, in Benzol wenig, in Aether schwer, in Petroläther nicht löslichen Nadeln erhalten. Bei der Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak oder besser mit Schwefelammonium geht die Mononitrohomoterephtalsäure in *Oxindolcarbonsäure*, $C_6H_3[-CH_2-CO, -NH, -COOH]$, über, welche aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol sich in kleinen, mikroskopischen Kryställchen abscheidet, die in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln fast nicht, in siedendem Wasser sehr wenig, in Alkohol etwas leichter löslich sind. In reinem Zustande ist sie von gelber Farbe mit einem Stich ins Bräunliche und schmilzt bei 313°, im nicht völlig reinen dagegen ist sie gelbbraun bis roth gefärbt und zersetzt sich beim Erhitzen schon vor dem Schmelzen. Das *Ammoniumsalz*, $C_9H_{10}N_2O_3 . 2H_2O$, krystallisirt in braungelben, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in Ammoniak nicht sehr leicht löslichen Prismen. Das *Baryumsalz*, $[(C_9H_6O_3N)_2Ba]_2 . 7H_2O$, bildet gelbbraune, 3½ Mol. Krystallwasser enthaltende, in Wasser wenig lösliche Krystalle. Es giebt bei der trockenen Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom Indol.

J. E. Mackenzie und W. H. Perkin jun.[1]) veröffentlichten eine *Synthese der Hexahydroterephtalsäure.* Der schon früher[2]) von W. H. Perkin jun. durch Einwirkung von Aethylenbromür auf Natriummalonsäureäther dargestellte *Butantetracarboxylsäureäther* (30 g) wurde hierfür durch Mischen mit einer Lösung von Natrium (4 g) in absolutem Alkohol (60 g), darauffolgendes 10stündiges Erhitzen mit Aethylenbromür (17 g) in einer Druckflasche auf 100° und 60stündiges Kochen des hier erhaltenen Productes mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure (1 Thl.), Wasser (1 Thl.) und Eisessig (2 Thle.) in die aus Wasser in blumenkohlähnlichen Massen krystallisirende, bei 152 bis 153° schmelzende *Hexamethylentricarboxylsäure*, $COOHCH(-CH_2-CH_2-, -CH_2-CH_2-)C(COOH)_2$, übergeführt. Diese Hexamethylentri-

1) Chem. Soc. J. 61, 172. — 2) JB. f. 1887, 1497 bis 1529.

carboxylsäure geht beim Erhitzen auf 200 bis 220° unter Kohlensäureabspaltung in die *Γcistrans-Hexahydrophtalsäure*, $C_8H_{12}O_4$, über, welche bei ca. 300° schmilzt, beim raschen Erhitzen sublimirt und in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist. Die Lösung des Natriumsalzes dieser Säure entfärbt Kaliumpermanganatlösung nicht. Durch Ueberführung in ihren bei 69 bis 70° schmelzenden *Methylester* (durch Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol) wurde die Säure mit der von Baeyer[1]) dargestellten *Γcistrans-Hexahydroterephtalsäure* identificirt. Aus der Mutterlauge der Γcistrans-Hexahydroterephtalsäure wurde noch eine geringe Menge einer zwischen 159 und 162° schmelzenden Säure abgeschieden, welche wahrscheinlich die *Γcis-Hexahydroterephtalsäure* ist. Die durch Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemachte Lösung des Kaliumsalzes dieser Säure entfärbte Kaliumpermanganatlösung nicht.

P. Gucci[2]) studirte die *Spaltung der Phtalide vermittelst* kaustischer Alkalien. Bei dem Erhitzen des nach den Angaben von Wislicenus[3]) und Kothe[4]) dargestellten *Dimethylphtalids* mit Aetznatron bis auf ca. 300° erhielt Er als Spaltungsproducte Aceton und Benzoësäure. Da Kothe (l. c.) nachgewiesen, dafs concentrirte Kalilauge auf Dimethylphtalid bei 100° unter Bildung von orthooxyisopropylbenzoësaurem Kalium einwirkt, so ist auch hier anzunehmen, dafs beim Erhitzen von Dimethylphtalid mit Aetznatron zuerst orthooxyisopropylbenzoësaures Natrium gebildet und dieses dann in Aceton und benzoësaures Natrium gespalten wird. Bei dem analogen Erhitzen von *Phtalid* mit Aetznatron wurden weder Formaldehyd noch Benzoësäure als Zersetzungsproducte erhalten, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn die Spaltung hier ebenso verlief wie beim Dimethylphtalid. Statt dessen fand sich Phtalsäure als Spaltungsproduct, und es ist daher anzunehmen, dafs sich in der ersten Phase der Reaction orthooxymethylbenzoësaures Natrium gebildet und die Gruppe CH_2OH sich dann in die Carboxylgruppe umgewandelt hat.

---

[1]) JB. f. 1888, 814 bis 827. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 230. — [3]) JB. f. 1884, 1227 f. — [4]) JB. f. 1888, 1969 ff.

W. Markownikoff [1]) veröffentlichte eine vorläufige Mittheilung über *Hexahydrobenzoësäure*, $C_7H_{12}O_2$. Diese auch von O. Aschan [2]) beschriebene *Hexahydrobenzoësäure* schmilzt in reinem Zustande, aus Wasser krystallisirt, bei 28,5 bis 29,5°, sie ist schwerer als Wasser und löst sich darin nur schwierig bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erwärmen. Sie siedet bei 232 bis 233° (Aschan giebt als Siedepunkt 224° an), besitzt einen schwachen, theils an Valeriansäure, theils an Aethylcrotonsäure erinnernden Geruch und verbindet sich nicht mit Brom. Bezüglich ihres Verhaltens zu Kaliumpermanganatlösung 1:1000 läfst sie sich kaum von der Tetrahydrobenzoësäure unterscheiden. Aufser der Hexahydrobenzoësäure wurden aus dem Rohproduct noch drei Säuren isolirt: zwei ungesättigte Säuren, eine flüssige und eine von sehr niedrigem Schmelzpunkt, welche beide Brom addiren und Kaliumpermanganatlösung entfärben, sowie daneben noch in geringer Menge eine über 260° siedende Säure.

Ossian Aschan [3]) bemerkt zu den Angaben von W. Markownikoff [4]) über den Schmelz- und Siedepunkt der *Hexahydrobenzoësäure*, dafs Er den Schmelzpunkt der destillirten und nachher erstarrten Säure bei 28° gefunden, während Markownikoff's Angabe über die gleiche Eigenschaft (28,5 bis 29,5°) sich auf ein aus Wasser krystallisirtes Präparat bezieht. Die Differenz in den angegebenen Siedepunkten erklärt sich daraus, dafs Aschan denselben uncorrigirt und bei einem Luftdruck von nur 725 mm bestimmt hatte, während Markownikoff ihn, anscheinend corrigirt, zu 232 bis 234° angiebt. Nach späteren Beobachtungen liegt der corrigirte Siedepunkt der von Aschan dargestellten Hexahydrobenzoësäure bei 232 bis 233° (Quecksilber ganz in Dampf).

Derselbe [5]), welcher Seine Untersuchungen über *Hydrobenzoësäuren* [6]) ausführlicher veröffentlichte, hat hierbei nachgewiesen,

---

[1]) Ber. 1892, 370. — [2]) JB. f. 1890, 1791 ff.; f. 1891, 1814 ff. — [3]) Ber. 1892, 886. — [4]) Siehe diese Seite, oben. — [5]) Ann. Chem. 271, 231. — [6]) JB. f. 1891, 1814 ff.

dafs die Hexahydrobenzoësäure mit der aus dem Erdöl von Baku isolirten *Hexanaphtencarbonsäure*[1]), $C_7H_{12}O_2$, nicht identisch ist, sowie einige ungesättigte Hydrobenzoësäuren näher untersucht. Er erhielt bei der Hydrirung von Benzoësäure in alkalischer Lösung, bei welcher es sich empfiehlt, in möglichst concentrirten Lösungen zu arbeiten, neben geringen Mengen von Benzylalkohol und Hydrobenzoïn der Hauptsache nach die früher schon von Ihm beschriebene *Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure*, welche sich mit der von Herrmann[2]) beschriebenen *Benzoleïnsäure* identisch erwies. Diese *Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure*, $C_7H_{10}O_2$, stellt ein nicht erstarrendes, gelbliches Oel vor, welches sich an der Luft rasch zu Benzoësäure oxydirt und im Kohlensäurestrom erhitzt bei 234 bis 235° siedet, wobei sie spurenweise in ein neutrales, flüssiges, einen schwach esterartigen Geruch besitzendes Product umgewandelt wird, welches wahrscheinlich das isomere *Lacton* der *γ-Hydroxyhexahydrobenzoësäure* vorstellt, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_9COO)_2Ca$, bildet zusammengewachsene, in kaltem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol etwas schwieriger lösliche Nadeln. Seine wässerige Lösung giebt mit Kupferacetat einen flockigen, licht grünblauen, mit Cadmiumchlorid einen gleichen, aber weifsen, mit Nickelnitrat einen krystallinischen, lichtgrünen, mit Mercuronitrat einen krystallinischen, weifsen, mit Bleiacetat einen hiermit identischen, mit Ferrichlorid einen flockigen, hautfarbigen, mit Stannochlorid einen flockigen, weifsen Niederschlag, mit Zinkacetat, Mercurichlorid, Manganchlorür, Magnesiumchlorid, Baryumchlorid keine Fällung. Das *Silbersalz*, C_6H_9COOAg, wird als käsiger, in heifsem Wasser etwas, in kaltem dagegen nicht löslicher, beim Kochen mit Wasser sich zersetzender und beim Erhitzen zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzender, gegen Licht sehr empfindlicher Niederschlag erhalten. Beim Trocknen über Schwefelsäure nimmt es eine schwach ziegelrothe Färbung an. Der *Methylester*, $C_6H_9COOCH_3$, entsteht schon beim Kochen der Säure mit Methylalkohol, in Form einer klaren, lichtbrechenden, bei 188 bis 189° siedenden, einen

---

[1]) JB. f. 1890, 1791 ff. — [2]) JB. f. 1864, 346 f.

durchdringenden, zugleich an Benzoësäure-Methyläther und Fettsäureester erinnernden Geruch besitzenden Flüssigkeit vom spec. Gewichte $d^{20}_{20} = 1,0433$. Beim Kochen des Methylesters mit alkoholischem Kali wird ein Theil der Tetrahydrosäure in Benzoësäure umgewandelt. *Tetrahydrobenzamid*, $C_6H_9CONH_2$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (17 g) auf die Tetrahydrosäure (10 g) und Behandeln des hierbei erhaltenen Productes mit sehr concentrirtem Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus Aether in grofsen, quadratischen, bei 144° schmelzenden, perlmutterglänzenden Blättern oder Prismen mit rechtwinkliger Abstumpfung. In sodahaltigem Wasser gelöst entfärbt das Amid sofort Kaliumpermanganat. — Einen Einblick in die Constitution der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure durch Oxydation derselben in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu erhalten, gelang nicht; es konnte nur festgestellt werden, dafs weder Bernsteinsäure noch Malonsäure dabei entstehen. Das durch Behandeln dieser neuen Hydrobenzoësäure in Chloroformlösung mit Brom unter starker Kühlung entstehende *Dibromid*, $C_7H_{10}Br_2O_2$, schmilzt bei 166° und krystallisirt aus benzolhaltigem Ligroïn in grofsen, dicken Prismen, aus Eisessig, nach dem Ausfällen mit warmem Wasser, in grofsen, glasglänzenden Blättern, die quadratischen Habitus und deutliche Pyramidenflächen zeigen, aus Chloroform und Alkohol in platten, spitzigen Prismen. Das schwer lösliche Natriumsalz des Dibromids wird in undeutlichen Blättern abgeschieden. Durch Behandeln mit Natriumamalgam wird das Brom wieder aus dem Körper eliminirt und die Δ^2-Tetrahydrosäure zurückgebildet. Beim Erwärmen mit Soda- oder Potaschelösung im Ueberschufs verwandelt sich das Dibromid in das *Monobromlacton der γ-Oxyhexahydrobenzoësäure*, $C_7H_9BrO_2$, welches in langen, platten, bei 67° schmelzenden, in Benzol, Aether, Alkohol, Eisessig leicht, in Wasser schwer löslichen Prismen krystallisirt, beim Erwärmen mit Natronlauge nur schwer in Lösung geht und beim Behandeln mit alkoholischem Kali schon in der Kälte Bromwasserstoff abspaltet unter Bildung eines in Wasser leicht löslichen, nicht näher untersuchten Körpers. — Das in Rede stehende neue Dibromid verwandelt sich beim Behandeln mit

alkoholischem Kali nicht, wie früher[1]) angegeben, in eine Dihydrosäure, sondern in eine *γ-Aethoxy-Δ¹-tetrahydrobenzoësäure*, $C_9H_{14}O_3$, welche ziemlich lange, wasserhelle, bei 73° schmelzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, sehr leicht lösliche Prismen mit deutlichen Grundflächen bildet. Die Krystalle gehören nach Messungen von W. Ramsay wahrscheinlich dem monosymmetrischen System an. Der Prismenwinkel ∞*P* wurde zu 110° 20′ bestimmt. Die Verticalzone enthält aufserdem ein Pinakoïd, welches den Prismenwinkel symmetrisch halbirt (55° 10′). Das *Silbersalz*, $C_9H_{13}O_3Ag$, wird als käsiger, lichtbeständiger, auch in kaltem Wasser löslicher Niederschlag erhalten, welcher beim raschen Erhitzen zwischen 130 und 140° zu einer gelben, bald dunkel werdenden Flüssigkeit schmilzt. Durch Behandeln mit Brom in der Kälte geht die Aethoxyhydrosäure in ein *Dibromid*, $C_9H_{14}Br_2O_3$, über, welches aus Benzol und Petroläther in grofsen, plattenartig ausgezogenen Prismen, aus Ameisensäure in dicken, spulenförmigen Prismen krystallisirt, bei 125 bis 126° schmilzt und in Sodalösung erst nach längerer Zeit Kaliumpermanganat entfärbt. Das *Natriumsalz* des Dibromides bildet achteckige Prismen. Zur Darstellung des *Hydrobromides* der Aethoxytetrahydrosäure wurde dieselbe 12 Stunden lang mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, und dabei ein in glasglänzenden Prismen krystallisirendes Product erhalten, welches sich als obiges bei 166° schmelzendes Dibromid der Δ²-Tetrahydrosäure erwies. Zur Gewinnung des *Hydrobromides* der Δ²-Tetrahydrobenzoësäure wurde dieselbe in analoger Weise 12 Stunden lang mit dem sechsfachen Volum bei 0° gesättigter, wässeriger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, dabei aber kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge von Hydrobromiden erhalten, aus dem ein reiner Körper nicht isolirt werden konnte. Mit Sicherheit das Vorhandensein von β-Bromhexahydrobenzoësäure darin nachzuweisen, gelang nicht. — Die *Hexahydrobenzoësäure*, $C_6H_{11}COOH$, wird am besten in der Weise

---

[1]) JB. f. 1891, 1814 ff.

dargestellt, dafs das rohe Hydrobromid der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure in möglichst wenig ganz concentrirter Sodalösung gelöst, die Lösung mit Aether extrahirt und mit Natriumamalgam portionsweise versetzt wird. Schliefslich wird noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt, und in die vom Quecksilber abgegossene Lösung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Die aus dem Hydrobromid zurückgebildete Tetrahydrosäure wird durch Kaliumpermanganat zerstört, sowie schliefslich die Hexahydrobenzoësäure isolirt und vermittelst ihres Calciumsalzes gereinigt. Die Hexahydrobenzoësäure entsteht auch beim sechsstündigen Erhitzen der Δ^2-Tetrahydrosäure mit der zehnfachen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 128°) auf 200°. Die reine *Hexahydrobenzoësäure*, $C_6H_{11}COOH$, bildet eine harte, blätterige, bei 28° schmelzende, in Wasser ziemlich wenig lösliche, in Alkohol und Aether zerfliefsliche Krystallmasse; sie siedet bei 232 bis 233°, besitzt einen unangenehmen, sehr anhaftenden Geruch und reagirt mit Alkohol leicht unter Esterbildung. Die Säure in einer zweiten Modification zu erhalten, gelang nicht. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_{11}COO)_2Ca.4H_2O$, krystallisirt in langen, häufig radial um einen Mittelpunkt gruppirten, in heifsem Wasser schwer löslichen Prismen. Das *Silbersalz*, $C_6H_{11}COOAg$, wird als weifser, käsiger, in kochendem Wasser etwas löslicher und beim Erkalten in mikrokrystallinischen Flocken sich abscheidender Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen schmilzt es vor der Zersetzung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Der *Methylester*, $C_6H_{11}COOCH_3$, durch Behandeln der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas oder concentrirter Schwefelsäure dargestellt, hat das spec. Gewicht $d_0^0 = 1{,}0138$ und siedet bei 179 bis 180°. Der analog erhaltene *Aethylester*, $C_6H_{11}COOC_2H_5$, stellt ein leichtflüssiges, einen intensiven Geruch nach Fettsäureäthern besitzendes, bei 194,5 bis 195,5° siedendes Oel vom spec. Gewicht $d_{20}^{20} = 0{,}9597$ vor. Das *Amid*, $C_6H_{11}CONH_2$, durch Behandeln der Hexahydrosäure (2,5 g) mit Phosphorpentachlorid (4 g) und Eintragen des so erhaltenen Productes unter starker Kühlung in sehr concentrirtes Ammoniak dargestellt, krystallisirt in grofsen, platten, fettglänzenden, bei

184° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Prismen. *α-Monobromhexahydrobenzoësäure* wird durch fünfstündiges Erhitzen des Hexahydrobenzoësäurechlorids mit Brom im geschlossenen Rohr auf 125° und Zersetzen des so erhaltenen bromirten Chlorids durch Erhitzen mit dem zehnfachen Volum Ameisensäure vom spec. Gewicht 1,2 auf dem Wasserbade, nach dem Umkrystallisiren aus Ameisensäure, in grofsen, glasglänzenden, sechsseitigen, bei 63° schmelzenden Prismen erhalten, welche einen scharfen, an Jodoform erinnernden Geruch besitzen. Sie löst sich in Soda und wird verhältnifsmäfsig leicht durch Kaliumpermanganat oxydirt. Beim Kochen mit Wasser spaltet sie Bromwasserstoff ab unter Bildung einer ungesättigten Säure. — *Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure*, $C_7H_{10}O_2$, wird entweder durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf a-Bromhexahydrobenzoësäure oder durch Behandeln der Δ^2-Tetrahydrosäure mit wässerigen Alkalien gewonnen. Sie krystallisirt in grofsen, dicken, bei 29° schmelzenden Rhomboëdern, siedet bei 240 bis 243° und hat das spec. Gewicht $d_{20}^{20} = 1{,}1089$. Bei 20° lösen 100 g Wasser 0,7 g Säure. Gegen Luftsauerstoff ist dieselbe ganz beständig, sie wird aber, in Soda gelöst, von Kaliumpermanganat momentan oxydirt, wobei indefs keine Benzoësäure entsteht. Wie andere in α,β-Stellung ungesättigte Säuren addirt sie nur schwierig freies Brom. Der Geruch gleicht dem der Δ^2-Tetrahydrosäure, ist aber weniger unangenehm und anhaftend. Ihre Salze sind beständiger und schwerer löslich, ebenso leichter in krystallinischem Zustande zu erhalten, wie diejenigen der isomeren Δ^2-Tetrahydrosäure. Das *Silbersalz*, $C_7H_9O_2Ag$, krystallisirt in platten, rosettenförmig zusammengewachsenen Prismen. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_9O_2)_2Ca.H_2O$, bildet farblose, platte Prismen und ist sowohl in Wasser wie Alkohol schwerer löslich, sowie auch weniger dissociirbar als das entsprechende Salz der Δ^2-Säure. Das in glänzenden Blättchen krystallisirende *Ammoniumsalz* giebt mit Bleinitrat einen krystallinischen, weifsen, mit Baryumacetat einen ebenfalls krystallinischen, weifsen, mit Cadmiumsulfat einen weifsen, in achteckigen, rosettenförmigen Blättern krystallisirenden, mit Nickelnitrat einen flockigen, schmutziggelben, fast farblosen, mit

Manganochlorid einen krystallinischen, schwach gelbrothen, mit Mercuronitrat einen schweren, krystallinischen, weifsen, mit Zinksulfat einen krystallinischen, weifsen, mit Kupfersulfat einen krystallinischen, grünen Niederschlag, mit Stannochlorid eine schleimige, weifse Trübung, mit Magnesiumsulfat keine Fällung. Der *Methylester*, $C_6H_9COOCH_3$, durch Behandeln einer Lösung der Δ^1-Tetrahydrosäure (2 Thln.) in absolutem Methylalkohol (5 Thln.) mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt, bildet eine farblose, lichtbrechende, bei 193,5 bis 194,5° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht $d^{20}_{20} = 1,04364$. Das in analoger Weise wie das isomere gewonnene *Amid* der Δ^1-Tetrahydrosäure, $C_6H_9CONH_2$, krystallisirt aus Aether in grofsen, undurchsichtigen, bei 127 bis 128° schmelzenden Octaëdern, aus 15- bis 20procentigem Alkohol in schönen, langen Prismen. Von den der Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure theoretisch entsprechenden zwei Hydrobromiden ist das erste die aus der Hexahydrosäure durch Substitution erhaltene α-Bromsäure; das zweite Hydrobromid, die *β-Monobromhexahydrobenzoësäure*, $C_6H_{11}BrCOOH$, entsteht bei der Behandlung der Tetrahydrosäure mit wässeriger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure und ebenso auch beim Erhitzen derselben mit concentrirtem Bromwasserstoff-Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100°. Sie bildet grofse, platte, bei 108 bis 109° schmelzende, anscheinend rhombische Prismen oder Blätter, welche Domenflächen zeigen, sowie Glasglanz besitzen, und wird leicht durch Kaliumpermanganat oxydirt. Beim Kochen ihres Natriumsalzes mit Wasser verhält sich die β-Bromhexahydrobenzoësäure analog den in β-Stellung bromirten Fettsäuren, beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert sie direct Benzoësäure; eine intermediäre Bildung von Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure konnte nicht nachgewiesen werden. Das *Dibromid* der Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure wird beim Behandeln der Δ^1-Tetrahydrosäure in Chloroformlösung mit Brom in zwei Modificationen erhalten: in gut ausgebildeten, schwerer löslichen Prismen und in leichter löslichen, sechsseitigen Blättern. Die schwerer lösliche Modification entsteht allein, wenn man das Säurechlorid mit Brom behandelt und das so gewonnene ge-

bromte Product mit Ameisensäure zersetzt. Das neue *Dibromid*, $C_7H_{10}Br_2O_2$, schmilzt bei 142° und kann, obwohl schwierig, sublimirt werden. Es löst sich ohne Zersetzung in kalter Sodalösung und ist in dieser Lösung gegen Kaliumpermanganat besonders beständig. Beim Kochen des Dibromids mit alkoholischem Kali bildet sich eine Säure, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist. Beim Kochen desselben mit einer verdünnten, genau $^1/_2$ Mol. Natriumcarbonat enthaltenden Lösung erhält man eine Oxysäure, nämlich eine Dioxyhexahydrobenzoësäure, während beim Erhitzen des Dibromids mit überschüssiger Sodalösung wahrscheinlich die ursprüngliche Δ^1-Tetrahydrosäure zurückgebildet wird. Jene *Dioxyhexahydrobenzoësäure*, $C_6H_9(OH)_2COOH$, wird als undeutliche hygroskopische Krystallmasse erhalten, ist in Wasser leicht löslich und reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_9(OH)_2COO]_2Ca.2H_2O$, bildet grofse, wasserhelle, in kaltem Wasser fast unlösliche, in kochendem nur wenig lösliche Tafeln. Durch Erhitzen des Calciumsalzes mit Acetylchlorid im Ueberschufs erhält man eine *Diacetyldioxyhexahydrobenzoësäure*, $C_6H_9(OCOCH_3)_2COOH.H_2O$, welche bei 72 bis 73° schmilzt, in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer, in heifsem freilich leichter löslich ist, beim Kochen mit diesem in die freie Dioxysäure und Essigsäure zerfällt, sowie beim Erhitzen auf dem Platinblech unzersetzt zu verdampfen scheint. Die Dämpfe verbrennen mit leuchtender Flamme. Nach Messungen von W. **Ramsay** krystallisirt die Diacetyldioxyhexahydrobenzoësäure monosymmetrisch. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 3{,}4176 : 1 : 1{,}1541$; der Winkel $\beta = 86^\circ 51'$. Beobachtete Formen sind: $b = (100) \infty P \infty$, $a = (011) P \infty$, $c = (110) \infty P$; gemessene Winkel: $(110):(\bar{1}10) = 32^\circ 41'$; $(011):(0\bar{1}1) = 98^\circ 7'$; $(110):(011) = 42^\circ 40^1/_2{}'$; $(1\bar{1}0):(011) = 45^\circ 12'$; $(100):(011) = 85^\circ 30'$. Die Krystalle sind nach der c-Axe dick prismatisch. Eine sehr gute Spaltbarkeit verläuft parallel (100). Die Krystalle zeigen schwache Doppelbrechung. Auf (110) weicht die Auslöschungsrichtung 14° von der Verticalaxe ab. Das *Calciumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich. Das in kaltem Wasser ziemlich lösliche *Silbersalz* krystallisirt in langen, feinen, ziemlich lichtbeständigen Nadeln.

W. Markownikoff[1]) berichtete über die Darstellung und Eigenschaften der von Ihm als *Heptanaphtensäure* bezeichneten *Hexahydrobenzoësäure*. Zur Darstellung derselben wurde Natrium (35 bis 45 g) in einem grofsen, mit langem Kühler und ziemlich grofsem Trichter versehenen Kolben zum Schmelzen gebracht, eine kochende Lösung von Benzoësäure (20 g) in Amyl- oder Caprylalkohol (350 g) hinzugegossen und gekocht, bis alles Natrium gelöst war; die erkaltete Lösung sodann mit der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und die alkoholische Lösung der organischen Säuren abdestillirt. Die so erhaltene alkoholische Lösung wurde weitere drei bis vier Male mit Natrium behandelt, das Alkoholat dann in Wasser gelöst, die Alkoholschicht abgehoben. Zur Trennung der Hydrosäuren von der Benzoësäure mufste ferner die Lösung bis zur bleibenden, milchigen Trübung mit Schwefelsäure versetzt und destillirt werden. Es zeigte sich, dafs hier bei der partiellen Scheidung der vorhandenen organischen Säuren die Benzoësäure zuletzt überdestillirt. Schliefslich wurde das Gemisch der erhaltenen Säuren durch fractionirte Destillation getrennt. Die reine *Heptanaphtensäure*, $C_6H_{11}COOH$, krystallisirt in langen, vierseitigen Prismen, schmilzt bei 28,5 bis 29,5°, siedet bei 234,5 bis 235°, besitzt einen theils an Valeriansäure, theils an Oxalsäure-Aethyläther erinnernden Geruch, ist hygroskopisch, an der Luft zerfliefslich und in kaltem Wasser nur wenig, dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Benzin sehr leicht löslich. Die kochende, wässerige Lösung der Säure trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet kleine, nadelförmige Krystalle aus. Bei der Destillation mit Wasser ist die Säure schwer flüchtig; durch Kaliumpermanganat wird dieselbe in Lösung sofort oxydirt. Ihr *Natriumsalz* bildet drüsenförmig verwachsene Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca . 5H_2O$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[(C_7H_{11}O_2)_2Ba]_2 . 5H_2O$, wird in Bündeln kleiner Nadeln erhalten. Das in Wasser sehr leicht lösliche *Magnesiumsalz* bildet krystallinische, zu weifsen, glänzenden Schüppchen

[1]) Ber. 1892, 3355.

verwitternde Krusten. Das *Zinksalz* krystallisirt in feinen, glänzenden Schüppchen oder flachen Nadeln, welche in kaltem Wasser bedeutend löslicher sind als in heifsem. Das dem Zinksalz sehr ähnliche *Cadmiumsalz* ist dagegen in heifsem Wasser reichlicher löslich als in kaltem. Das *Bleisalz* stellt nadelförmige Krystalle vor. Das *Silbersalz* ist ein weifser, im frischen Zustande in kochendem Wasser etwas löslicher, lichtbeständiger, beim Trocknen auf dem Wasserbade sich dunkel färbender Niederschlag. Der durch Erhitzen dieses Salzes mit Jodmethyl und absolutem Aether auf 100° dargestellte *Methylester*, $C_6H_{11}COOCH_3$, ist leichter als Wasser, besitzt einen an die Ester der Fettsäuren erinnernden Geruch und siedet bei 181 bis 183°. Das specifische Gewicht ist $D\frac{0^0}{0^0} = 1{,}0431$; $D\frac{20^0}{20^0} = 0{,}9864$. Das *Amid*, $C_6H_{11}CONH_2$, durch Erhitzen des Methylesters mit bei 0° gesättigter Ammoniakflüssigkeit auf 100° erhalten, bildet grofse, weifse Tafeln oder glänzende Blättchen, schmilzt bei 185 bis 186° und ist in Wasser, woraus es in rechtwinkligen, fast quadratischen Platten krystallisirt, wenig löslich. — Neben der Heptanaphtensäure finden sich anscheinend in dem ursprünglichen Säuregemisch noch zwei Säuren, wovon die eine wahrscheinlich die Δ^1-Säure Aschan's ist[1]), während die andere ungefähr bei 234° siedet und nicht erstarrt. Mit der Heptanaphtensäure ist die von Aschan aus kaukasischem Naphta isolirte Säure vom Siedepunkt 215 bis 217° und dem spec. Gewichte $D\frac{18{,}4^0}{18{,}4^0} = 0{,}9502$ entschieden isomer. Schliefslich weist Ersterer noch darauf hin, dafs Aschan[2]) in Seiner Arbeit über Hydrobenzoësäuren den Siedepunkt und das specifische Gewicht des Hexahydrobenzoësäure-Methyläthers immer noch wesentlich niedriger, nämlich 179 bis 180° und $D\frac{0^0}{0^0} = 1{,}0138$, wie Er selbst gefunden habe. Während ferner Aschan bei der Reduction mit Natriumamalgam eine einzige Tetrahydrosäure erhalten hat, widersprechen diesem die vom Obigen gemachten Beobachtungen über die Siedetemperatur der rohen Säure, welche zeigen, dafs hier unzweifelhaft kein einheitliches Product vorliegt. — Hierzu be-

---

[1]) JB. f. 1891, 1816. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1948 ff.

merkte Aschan[1]), dafs die von Ihm und Markownikoff beobachteten Temperaturunterschiede wohl auf die Benutzung verschiedener Thermometer zurückzuführen sind, da es sich um einen constanten, circa 2° betragenden Unterschied handelt. Dagegen macht Er auf einen Unterschied der von Ihm dargestellten Hexahydrobenzoësäure von Markownikoff's Heptanaphtensäure aufmerksam. Während nach Letzterem die *Heptanaphtensäure* verdünnte Kaliumpermanganatlösung äufserst schnell entfärbt, entfärbt Seine *Hexahydrobenzoësäure* diese Lösung nur sehr langsam, und scheint Ihm diese Kaliumpermanganatprobe das beste Mittel zur Reinigung der Hexahydrobenzoësäure zu sein. Nach Seiner Ansicht ist Markownikoff's Methode zur Reinigung der Heptanaphtensäure: Destillation und Auspressen der durch Abkühlung erhaltenen Krystalle, nicht genügend, da die neben der völlig hydrirten Säure entstehende ungesättigte Säure wahrscheinlich die allein gegen Alkalien bei höherer Temperatur beständige Δ^1-Tetrahydrosäure ist, deren Schmelzpunkt (29°) fast vollständig mit dem der Hexahydrosäure (28°) zusammenfällt. Schliefslich fand Aschan in dem *Calciumsalz* der Hexahydrosäure nur 4 Mol. Krystallwasser gegen 5 Mol. nach Markownikoff's Befund.

Ossian Aschan[2]) fafst die Resultate Seiner Untersuchungen über die *in den Erdölen von Baku vorkommenden Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt* dahin zusammen, dafs diese niedrigeren *Naphtensäuren* mit den hexahydroaromatischen Säuren nicht identisch sind und somit keine Hexamethylenderivate vorstellen, demnach also zu einer anderen Polymethylenreihe gehören, als die Naphtene, falls diese ausschliefslich als Hexamethylenderivate (Hexahydrobenzole) aufgefafst werden. — Entgegen den Angaben von Zaloziecki[3]), welcher bei der Oxydation der Naphtensäuren höhere Fettsäuren erhalten hatte, konnte Derselbe bei der Oxydation von *Heptanaphtensäure* mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure als Producte nur Essigsäure, Bernsteinsäure, ferner eine in Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirende

---

[1]) Ber. 1892, 3658. — [2]) Daselbst, S. 3661. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 906.

Säure, welche nicht gereinigt und identificirt werden konnte, sowie Spuren von Oxalsäure, aber keine höhere Fettsäuren nachweisen.

C. Liebermann und A. Hartmann[1]) haben Ihre Untersuchungen[2]) über die *Condensationen der Zimmt- und Allozimmtsäure* fortgesetzt, sowie gefunden, dafs die Zimmtsäuren, ähnlich wie das Styrol[3]), sich auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen condensiren lassen. Die Condensationen der Zimmtsäure mit Phenolen verlaufen übrigens nicht nur, wie in der vorigen Abhandlung (l. c.) gegensätzlich zu denen der Allozimmtsäure angegeben wurde, bei erhöhter, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur, es bedarf hierzu nur einer sehr viel längeren Zeit. *Zimmtsäure* und *Phenol* gaben derart nach mehrmonatlicher Einwirkung dasselbe *Phenylhydrocumarin*, welches mit Allozimmtsäure in wenigen Tagen entsteht. Dafs dieses Phenylhydrocumarin nicht etwa der gleich zusammengesetzte Zimmtsäure-Phenyläther ist, geht aus dem Verhalten beider Verbindungen gegen Brom hervor. Während der *Zimmtsäure-Phenyläther* 1 Mol. Brom in Schwefelkohlenstofflösung fast ohne jede Bromwasserstoffentwickelung, unter sehr schneller Entfärbung desselben aufnimmt und damit ein aus Schwefelkohlenstoff oder Alkohol in schönen, bei 127° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Zimmtsäure-Phenylätherdibromid* bildet, entfärbt das Phenylhydrocumarin unter den gleichen Bedingungen 1 Mol. Brom nur sehr langsam und unter sehr starker Bromwasserstoffentwickelung, wobei ein aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes, bei 117° schmelzendes *Monobromphenylhydrocumarin* entsteht. Das aus Zimmtsäure und *Resorcin* auf gleiche Weise sich bildende *Oxyphenylhydrocumarin (Phenylhydroumbelliferon)*, $C_{15}H_{12}O_3$, schmilzt bei 135° und verhält sich ebenso wie das entsprechende Product aus der Allozimmtsäure. Ein *isomeres Oxyphenylhydrocumarin*, $C_{15}H_{12}O_3$, wird erhalten, wenn man Allozimmtsäure anstatt mit Resorcin mit *Brenzcatechin* behandelt. Dasselbe ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei 133°. — Ein *drittes* isomeres *Oxyphenylhydro-*

---

[1]) Ber. 1892, 957. — [2]) JB. f. 1891, 1912 ff. — [3]) Krämer und Spilker, JB. f. 1890, 810 ff. und 861 f.

cumarin wurde von Führer durch Erwärmen einer Lösung von Zimmtsäure (5 g) und *Hydrochinon* (5 g) in Eisessig (5 ccm) mit einer Mischung von letzterem (2 ccm) und concentrirter Schwefelsäure (7 ccm) auf dem Wasserbade dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in hübschen, bei 133° schmelzenden, in heifsem Wasser schwer, ferner in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe löslichen Nadeln, deren wässerige Lösung mit Eisenchlorid keine Reaction auf Hydrochinon giebt. Analog wie Xylol mit Styrol[1]) condensirt sich nach den Versuchen von Führer auch *Xylol* mit Zimmtsäure, beim Erwärmen einer Lösung von 5 g der letzteren in 100 g Metaxylol mit 5 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade, zu *Xylylphenylpropionsäure*, $[C_6H_5-, C_6H_3(CH_3)_2-]=CH-CH_2-COOH$. Dieselbe wurde nicht in krystallinischem Zustande, sondern nur als kolophoniumbarte Masse erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_{17}H_{17}O_2)_2Ca$, bildet amorphe, weifse Flocken. Die gleiche Säure wird auch mit der Allozimmtsäure erhalten und daneben hier noch eine zweite Säure isolirt, welche in hübschen, weifsen, gegen 220° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in Soda gelöst Kaliumpermanganat nicht reducirt. Während Benzol sich nicht mehr mit Styrol condensirt, condensirt es sich noch mit Zimmtsäure. Durch vierstündiges Erwärmen einer Lösung von *Allozimmtsäure* (4 g) in Benzol (80 g) mit concentrirter Schwefelsäure (4 g) auf dem Wasserbade entstand die *Diphenylpropionsäure*, $(C_6H_5)_2CH-CH_2-COOH$, welche hübsche, milchweifse, nicht ganz scharf bei 145° schmelzende Nädelchen bildet und in Soda gelöst Kaliumpermanganat nicht reducirt. Deren *Calciumsalz*, $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ca$, krystallisirt in feinen, in Wasser löslichen Nadeln.

C. Liebermann und W. Scholz[2]) berichteten über die *Bildung von Allozimmtsäure aus Phenylpropiolsäure*. Ebenso wie Erlenmeyer[3]) von der *β*-Bromzimmtsäure aus zur Allozimmtsäure gelangte, gelang es Ihnen, das schon von Michael und Browne[4]) beschriebene Phenylpropiolsäurehydrobromid (welches hinsichtlich seiner Bildungsweise aus Phenylpropiolsäure, resp.

---

[1]) Krämer und Spilker, l. c. — [2]) Ber. 1892, 950. — [3]) JB. f. 1890, 1891 f. — [4]) JB. f. 1886, 1456 f.; f. 1887, 2064 f.

weil es in kalter Sodalösung Kaliumpermanganat ohne Bildung von Bittermandelöl reducirt und daher das Brom an dem β-Kohlenstoffatom haben mufs, nur die sterische Formel

$$\begin{matrix} Br-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$$

besitzen kann) durch Kochen mit dem doppelten Gewichte Zinkfeilen und dem zehnfachen Gewichte an absolutem Alkohol glatt in *Allozimmtsäure* überzuführen. Die, letztere Säure zum Theil als Zinksalz enthaltende, vom Zink abgegossene alkoholische Lösung wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des letzteren hinterblieb die Allozimmtsäure in fast quantitativer Ausbeute.

C. Liebermann[1]) veröffentlichte in einer Mittheilung über *stereoïsomere und polymere Zimmtsäuren* die von F. Stohmann bestimmten *Verbrennungswärmen* der *Allozimmtsäure*, *α- und β-Truxillsäure* und der *Polyzimmtsäure*. Dieselben betragen auf $C_9H_8O_2$ bezogen: Allozimmtsäure = 1047,6 Cal., *Zimmtsäure* = 1042,3 Cal., β-Truxillsäure = 1040,1 Cal., α-Truxillsäure 1035,3 Cal., Polyzimmtsäure = 1021,0 Cal. Bezüglich der Frage, welche der beiden Raumformeln I.

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$$

und II.

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ HOOC-C-H \end{matrix}$$

der *Zimmtsäure* und welche der Allozimmtsäure zukommt, weist Liebermann darauf hin, dafs weder die physikalischen noch die chemischen Eigenschaften der Zimmtsäuren bisher die sichere Entscheidung für die eine oder die andere Formel zulassen.

C. Nissen[2]) berichtete über die *α, β-Dichlorzimmtsäure (Phenylpropiolsäurechlorid)*. Er erhielt die schon von Roser und Haselhoff[3]) dargestellte *α, β-Dichlorzimmtsäure*, $C_6H_5CCl=CClCOOH$, durch Einleiten von Chlor in eine kalt gehaltene Lösung von Phenylpropiolsäure in Chloroform. Sie krystallisirt in hübschen, ganz schwach riechenden, bei 120 bis 121° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Petroläther und kaltem Wasser nicht löslichen Blättchen.

---

[1]) Ber. 1892, 90. — [2]) Daselbst, S. 2664. — [3]) JB. f. 1888, 1589 ff.

Ist die Säure ganz rein, so löst sie sich farblos in Sodalösung, ist sie es dagegen nicht völlig, so färbt sich die alkalische Lösung beim Kochen oder auch beim längeren Stehen schön purpurroth. Eine zweite, stereoïsomere Dichlorzimmtsäure wurde nicht aufgefunden. Das *Ammoniumsalz*, $C_6H_5CCl{=}CClCOONH_4$, krystallisirt in langen Nadeln. Die Lösung des Salzes fällt Calcium-, Baryum- und Magnesiumsalze nicht, giebt aber mit Bleiacetat einen weifsen Niederschlag. Das *Silbersalz*, $C_6H_5CCl{=}CClCOOAg$, bildet weifse, in siedendem Wasser lösliche Nadeln. Der *Methyläther*, $C_6H_5CCl = CClCOOCH_3$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt, ist ein farbloses Oel. Beim Kochen der *α,β*-Dichlorzimmtsäure mit Alkohol und Zink wurde keine Allozimmtsäure, sondern Zimmtsäure erhalten. — Die ebenfalls schon von Roser und Haselhoff (l. c.) dargestellte *β-Dibromzimmtsäure* erhielt Nissen in hübschen, gelben Prismen, welche nach Messungen von W. Müller dem rhombischen System angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}9573:1:0{,}5244$. Beobachtete Formen sind: $a = (100)\ \infty\bar{P}\infty$, $b = (010)\ \infty\breve{P}\infty$, $p = (110)\ \infty P$, $q = (011)\breve{P}\infty$; gemessene Winkel: $a:b = 90^0$; $a:p = 136^0\ 15'$; $b:p = 133^0\ 45'$; $q:q = 124^0\ 40'$; $a:q = 90^0$; $b:q = 117^0\ 40'$. Die Auslöschung auf $\infty\bar{P}\infty$ ist parallel den verticalen Prismenkanten.

S. Ruhemann[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *isomeren α-Bromzimmtsäuren.* Er fand, dafs *α*-Bromzimmtsäure-Aethyläther durch starkes, wässeriges Ammoniak in das schon von Anschütz und Selden[2]) aus *α*-Bromzimmtsäurechlorid erhaltene *α-Monobromzimmtsäureamid* vom Schmelzpunkt 119° und in das *α*-monobromzimmtsaure Ammonium; ebenso *α*-Bromisozimmtsäure-Aethyläther durch concentrirtes, wässeriges Ammoniak in *α-Monobromisozimmtsäureamid*, welches in farblosen, bei 128 bis 129° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und in *α*-bromisozimmtsaures Ammonium übergeführt wird. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die beiden *α*-Bromzimmtsäuren wurde ein Körper

---

[1]) Chem. Soc. J. 61, 278. — [2]) JB. f. 1887, 2065 ff.

von der Formel $C_{15}H_{11}N_3O$ erhalten, welcher als ein *Benzyliden-triazol* oder *Cinnamylphenylazimid*, $C_6H_5N(-N-C{=}CHC_6H_5, -N-CO)$, aufzufassen ist. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in orangerothen, bei 172° schmelzenden, in siedendem Alkohol schwer, in Eisessig, Chloroform und Benzol leicht löslichen Nadeln. Durch Behandeln von α-Bromcinnamylchlorid in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin wurde das *Phenylhydrazid der α-Monobromzimmtsäure*, $C_6H_5{-}CH{=}CBr{-}CONHNHC_6H_5$, in fast farblosen, bei 120° schmelzenden Nadeln erhalten und durch Behandeln mit Phenylhydrazin im Ueberschusse in Cinnamylphenylazimid übergeführt, welches auch beim Erhitzen von Dibromhydrozimmtsäure-Aethyläther mit Phenylhydrazin gewonnen wird. Bei allen diesen Reactionen entsteht neben dem Cinnamylphenylazimid noch ein zweiter Körper von der Formel $C_{24}H_{18}N_4O_2$, welcher das *Imid des Dicinnamylphenylazimids* vorstellt, aus Eisessig in rothen, bei 248° schmelzenden, in heifsem Eisessig schwer, in Benzol, Petroläther und Aceton in der Hitze leicht löslichen Nadeln krystallisirt, sowie auch bei der Reduction des Cinnamylphenylazimids mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung als Endproduct der Reduction erhalten wird. Dieses Imid des Dicinnamylphenylazimids besitzt saure Eigenschaften, es löst sich in Alkalien wie Alkalicarbonaten und diese Alkalisalze lösen sich mit violetter Farbe in Alkohol, werden aber beim Kochen mit Wasser wieder zersetzt.

J. T. Carrick[1]) hat Seine Untersuchung[2]) über den *durch Condensation von Benzaldehyd und Cyanessigsäureäther erhaltenen α-Cyanzimmtsäureäther* fortgesetzt. Nach Seinen Versuchen condensiren sich Benzaldehyd und Cyanessigsäureäther bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Natriumäthylat (0,02 g Natrium als Aethylat auf je 5 g Benzaldehyd und Cyanessigäther) in alkoholischer Lösung nach der Gleichung: $C_6H_5CHO + CH_2(CN)COOC_2H_5 = C_6H_5{-}CH{=}C(CN)COOC_2H_5 + H_2O$ zu *α-Cyanzimmtsäure-Aethyläther*. Die Ausbeute an α-Cyanzimmtsäureäther ist von der Menge des gebrauchten Natriumäthylats abhängig und

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 45, 500. — [2]) JB. f. 1890, 1925 f.

wird, je mehr von letzterem man anwendet, immer schlechter. Der auf diese Weise neben einem gelben Oele, welches wahrscheinlich eine geometrisch isomere Verbindung vorstellt, erhaltene und ebenso durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Cyanessigäther und Essigsäureanhydrid dargestellte *α-Cyanzimmtsäure-Aethyläther*, $C_6H_5-CH=C(CN)COOC_2H_5$, bildet prachtvolle, bei 50° schmelzende, in heifsem Alkohol sehr leicht, in kaltem jedoch sehr wenig, in Wasser gar nicht, in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht lösliche Krystalle, siedet unter Zersetzung gegen 360°, ist mit Alkohol- und Wasserdämpfen flüchtig, wird von ganz schwachen, wässerigen Aetzkali- resp. Aetznatronlösungen in seine Componenten zerlegt, ist dagegen gegen heifses Wasser sehr beständig und wird ebenfalls durch concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure nicht zersetzt. Durch Erhitzen mit wässerigen Alkalien wird der α-Cyanzimmtsäureäther in Benzaldehyd und Cyanessigäther gespalten, wovon der erstere dann in Benzoësäure (und Benzylalkohol) übergeht, letzterer unter Ammoniakentwickelung in Malonsäure und schliefslich unter Kohlensäureabspaltung in Essigsäure übergeführt wird. Durch Brom und ebenso durch nascirenden Wasserstoff wird der α-Cyanzimmtsäureäther nicht verändert. Durch normale alkoholische Kalilösung wird er zu dem *neutralem Kaliumsalz*, $C_6H_5CH=C(CN)COOK$, *der α-Cyanzimmtsäure*, verseift, welches beim Versetzen mit Essigsäure in *das saure Kaliumsalz*, $[C_6H_5-CH=C(CN)COOK].[C_6H_5-CH=C(CN)COOH]$, übergeht, welches in schneeweifsen, langen, bei 240° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Zersetzen desselben in wässeriger Lösung wird die *α-Cyanzimmtsäure*, $C_6H_5-CH=C(CN)COOH$, gewonnen, welche bei 178° schmilzt. Beim Behandeln ihres sauren Kaliumsalzes in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat wird ein *Silber-Kaliumsalz* von der Formel $C_{20}H_{12}KAgN_2O_4$ erhalten, welches in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, während das aus dem neutralen Kaliumsalz mit Silbernitrat erhaltene *neutrale Silbersalz*, $C_6H_5CH=C(CN)COOAg$, amorph ist. Wird die α-Cyanzimmtsäure in ätherischer Lösung mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so bildet sich das *neutrale Ammoniumsalz*, $C_6H_5-CH=C(CN)COONH_4$, während das

saure Ammoniumsalz, $[C_6H_5-CH=C(CN)COONH_4].[C_6H_5CH=C(CN)COOH]$, durch Behandeln des neutralen Salzes mit Essigsäure erhalten wird. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Das neutrale *Baryumsalz*, $(C_{10}H_6NO_2)_2Ba.H_2O$, ist in heifsem Wasser löslich. Mit Kupferacetat in essigsaurer Lösung giebt das saure Kaliumsalz ein malachitgrünes, beim Kochen mit Wasser sich zersetzendes *Kupferoxydsalz*, $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$. Ebenso fällt Bleiacetat aus dem sauren Kaliumsalz in neutraler Lösung ein *neutrales Bleisalz*, $(C_{10}H_6NO_2)_2Pb.4H_2O$. Mit Anilin in ätherischer Lösung behandelt liefert die α-Cyanzimmtsäure ein *neutrales*, weifses, krystallinisches *Anilinsalz*, $C_6H_5-CH=C(CN)COOH.NH_2C_6H_5$. Dagegen konnte ein saures Anilinsalz nicht erhalten werden. Durch Behandeln mit Bromäthyl wird das neutrale Kaliumsalz wieder in den α-Cyanzimmtsäureäther zurückverwandelt; beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak geht dieser letztere dagegen in eine weifse, in langen Fasern krystallisirende Verbindung über, welche in Wasser unlöslich, in Aether sehr schwer, in Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform leicht löslich ist, bei 168° schmilzt und als *Cyanzimmtaminsäureäther*, $[C_6H_5-CH=C(CN)COOC_2H_5].[C_6H_5CH=C(CN)CONH_2]$, bezeichnet wird. Eine analoge *Verbindung* $[C_6H_5-CH=C(CN)COOC_2H_5].[C_6H_5-CH=C(CN)CONHCH_3]$ entsteht beim Behandeln des α-Cyanzimmtsäureäthers mit alkoholischer Methylaminlösung. Diese Verbindung besteht wahrscheinlich aus zwei Isomeren, welche durch Behandeln mit Eisessig getrennt werden können. Die in letzterem unlösliche Verbindung schmolz unter Zersetzung gegen 157°, die darin lösliche Verbindung schmolz unter Zersetzung gegen 180°. Das normale Amid der α-Cyanzimmtsäure darzustellen gelang nicht. Beim Behandeln des α-Cyanzimmtsäureäthers mit concentrirtem wässerigem Ammoniak fiel eine, sich wie eine sehr schwache Base verhaltende, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren sehr schwer, in Chloroform und concentrirten Mineralsäuren sehr leicht lösliche, bei circa 194° schmelzende Verbindung aus, während aus der ammoniakalischen Mutterlauge beim Ansäuern eine weifse, sich wie eine schwache Säure verhaltende, in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform

leicht lösliche, unter Zersetzung zwischen 175 und 200° schmelzende Verbindung erhalten wurde.

W. von Miller und G. Rohde[1]) fanden, dafs die *α-Phenylhydrozimmtsäure*, $C_6H_5CH_2CH(-C_6H_5, -COOH)$, in drei verschiedenen Modificationen vorkommt, welchen die Schmelzpunkte 82, 88 bis 89° und 95 bis 96° zukommen. Die nach der Vorschrift von Oglialoro[2]) dargestellte α-Phenylzimmtsäure wurde mit 3procentigem Natriumamalgam nach einer Angabe von Erlenmeyer[3]) reducirt und die so gewonnene α-Phenylhydrozimmtsäure aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit mittelst Ansäuern ausgefällt. Diese durch Fällung erhaltene Säure krystallisirt aus Chloroform in kleinen, farblosen Prismen mit vierflächiger Zuspitzung, welche bei 88 bis 89° schmelzen und die „mittlere" Modification der Phenylhydrozimmtsäure vorstellen. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt wird sie in die hochschmelzende Modification übergeführt, welche aus Chloroform in mikroskopischen, sehr dünnen Täfelchen krystallisirt, die bei 95 bis 96° schmelzen und nach Messungen von Haushofer bei rhombischen Umrissen einen spitzen Winkel von 66 bis 68° zeigen, sowie total von den Krystallen der mittleren Modification verschieden sind. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Chloroform wird die hochschmelzende Modification mehr oder weniger vollständig wieder in die genannte mittlere übergeführt. Die, eine durchscheinende, strahlig krystallinische Masse darbietende niedrig schmelzende Modification vom Schmelzpunkte 82° wurde in reinem Zustande nur bei Schmelzpunktsversuchen im Capillarrohr erhalten; sie kann jedoch, aber stets durch gewisse Mengen der hochschmelzenden Form verunreinigt, durch rasches Abkühlen geschmolzener und hierbei zunächst syrupös werdender Säure gewonnen werden. Aufser durch Schmelzpunkt und Krystallform unterscheiden sich die drei Modificationen auch durch ihre specifischen Gewichte, für welche v. Klobukow als Mittelwerthe 1,1430 für die niedrig schmelzende Form, 1,1481 für die mittlere und endlich 1,1495 für die hochschmelzende Form fand.

---

[1]) Ber. 1892, 2017. — [2]) JB. f. 1878, 821. — [3]) JB. f. 1866, 365 f.

Rud. Wegscheider[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Esterificirung der Opiansäure.* Er studirte zuerst die Einwirkung von Jodmethyl auf opiansaures Blei. Das schon von Wöhler[2]) dargestellte *opiansaure Blei*, $C_{20}H_{18}O_{10}Pb . 3 H_2O$, durch Kochen einer wässerigen Lösung von Opiansäure (1 Thl. Opiansäure löst sich in 60 Thln. siedenden und in 400 Thln. kalten Wassers) mit Bleicarbonat erhalten, bildet gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, in Benzol fast unlösliche Nadeln, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, sowie beim Erhitzen im Capillarrohr unscharf bei 130 bis 140°, vorher entwässert bei 120 bis 130° schmelzen. Die wässerige Lösung des Salzes reagirt sauer und wird durch Bleiessig nicht gefällt. Das Salz wurde, ebenfalls aus wässeriger Lösung, noch in einer *zweiten*, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden *Modification* erhalten, welche nach Messungen von R. Köchlin dem monosymmetrischen Krystallsystem angehört. Das Axenverhältnifs ist hier $a : b : c = 2,2028 : 1 : 1,1637$, der Winkel $\beta = 48° 18,2'$. Beobachtete Formen sind: $b = (010)$, $m = (110)$ und $p = (111)$; gemessene Winkel: $(010) : (111) = 58° 15'$; $(110):(111) = 34° 38'$; $(\bar{1}10):(111) = 85° 48'$; $(110) :(010) = 31° 16'$. Die Krystalle sind stets nur zur Hälfte ausgebildet, nach einer Seite durch eine, keine gesetzmässige Lage besitzende Ebene (Anwachsfläche), am Kopfe durch ein grofs entwickeltes Längsdoma abgeschlossen, welches in Folge seiner starken Krümmung nicht mefsbar ist. Die schwefelgelben, durchsichtigen bis durchscheinenden Krystalle, welche durchschnittlich 4 mm grofs sind, zeigen starken Pleochroismus und auf (010) eine Auslöschungsschiefe von ungefähr 26° (von $+ c$ gegen $- a$ zu). Beim Erhitzen von opiansaurem Blei mit Jodmethyl in Gegenwart von Methylalkohol wurde etwas Opiansäure-Methylpseudoäther erhalten, dessen Bildung wohl auf die Gegenwart des Methylalkohols zurückzuführen ist. Beim Erhitzen dagegen von opiansaurem Blei mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° entstand etwas wahrer *Opiansäure-Methyläther.* Auch beim Erhitzen von methylschwefelsaurem Natrium mit opiansaurem

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 702. — [2]) Ann. Chem. 50, 4 (1844).

Natrium im geschlossenen Rohre auf 180° bildet sich, freilich nur wenig, Opiansäure-Methyläther, nebst Spuren des Pseudoësters, dessen Bildung wohl durch eine auf der Zersetzlichkeit der methylschwefelsauren Salze beruhende, zu freier Opiansäure als Zwischenproduct führende Nebenreaction zu erklären ist. Durch Einwirkung endlich von Methylalkohol auf das schon von Prinz[1]) und Liebermann[2]) dargestellte Chlorid der Opiansäure erhält man je nach den Versuchsbedingungen, bei Anwendung von viel Methylalkohol, wahren Ester, bei Anwendung von wenig Methylalkohol Pseudoëster. Der letztere ist gegen methylalkoholische Salzsäure beständiger als die freie Opiansäure und deren normaler Ester. Bei Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff wird der normale Ester nur in geringem Maſse verseift; bei steigendem Gehalt an Chlorwasserstoff nimmt die Verseifung zu und auſserdem findet eine Umlagerung in den isomeren Pseudoëster statt. Diese Versuche zeigen, daſs alle beobachteten Entstehungsweisen des bei 103° schmelzenden Opiansäure-Methylpseudoäthers auf die Anlagerung von Methylalkohol an die Aldehydgruppe der Opiansäure zurückgeführt werden können, während bei Ausschluſs solcher Nebenreactionen immer der bei 83° schmelzende wahre Opiansäure-Methyläther entsteht.

Derselbe[3]) wies ferner in einer Untersuchung über *Ester von abnormer Structur* auf die Verschiedenheit des von Ihm[4]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf opiansaures Silber erhaltenen *Opiansäure-Methyläthers* und des von C. Liebermann und Kleemann[5]) durch Kochen von Opiansäure mit Methylalkohol dargestellten Esters der gleichen Formel hin. Da kein Grund vorliegt, dem Silbersalze der Opiansäure eine andere als die Formel eines normalen Salzes zuzuschreiben, so hat der aus dem Silbersalz entstehende Methyläther, welcher schlechtweg als *Opiansäure-Methyläther* bezeichnet wird, ebenfalls die Formel eines

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **24**, 371 (1881); in den JB. nicht übergegangen. — [2]) JB. f. 1886, 1486 ff. — [3]) Monatsh. Chem. **13**, 252; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 262. — [4]) JB. f. 1882, 927 ff. — [5]) JB. f. 1887, 2082.

normalen Opiansäure-Methyläthers, $C_6H_2(-COH_{[1]}, -COOCH_{3[2]}, -OCH_{3[3]}, -OCH_{3[4]})$. Dagegen wird der durch Einwirkung von Methylalkohol auf die Opiansäure entstehende Methylester als *Opiansäure-Methylpseudo-(ψ)-äther* bezeichnet. Der *Opiansäure-Methyläther*, welcher auch durch Einwirkung von Methylalkohol auf Opiansäurechlorid erhalten wird, schmilzt bei 82 bis 84°, ist besonders leicht in Chloroform, Essigäther und Aceton löslich und bildet gern übersättigte Lösungen. Unter einem Druck von 51 bis 52 mm siedet er unzersetzt bei 232 bis 234° (uncorr.). Von Wasser wird er nur in sehr geringem Maſse verseift, dagegen ist er mit Wasserdämpfen merklich flüchtig. Durch sehr verdünnte Salzsäure wird er leicht verseift. Der durch Kochen von Opiansäure mit Methylalkohol entstehende *Opiansäure-Methylpseudoäther* scheint im Allgemeinen etwas schwerer löslich zu sein als der wahre Methylester. Er löst sich leicht in Aethylalkohol, Benzol, Eisessig, Essigäther, Chloroform und Aceton, schwerer in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther. Seine Lösungen zeigen wenig Neigung, übersättigt zu bleiben. Beim Erhitzen mit Wasser wird er zu Opiansäure verseift. Er krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche nach Messungen von Köchlin dem monosymmetrischen Systeme angehören. Deren Axenverhältniſs ist $a:b:c = 0{,}5714:1:0{,}2792$, der Winkel $\beta = 87^{0}\,16{,}5'$. Beobachtete Formen sind: $b = (010)$, $m = (110)$, $d = (101)$, $c = (001)$, gemessene Winkel: $bm = 60^{0}\,17'$; $dm = 65^{0}\,45'$; $cd = 25^{0}\,30'$. Die Krystalle sind wasserklar, nach der Fläche b tafelförmig. Hiernach kann also von einer Identität mit dem wahren Methylester, dessen Krystallform (l. c.) von v. Lang bestimmt ist, keine Rede sein. Daſs beide Methylester die Formel $C_{11}H_{12}O_5$ besitzen und nicht etwa polymer sind, wurde durch die Bestimmung des Molekulargewichtes des Pseudoesters festgestellt. Der *Opiansäure-Methylpseudoäther* schmilzt bei 103 bis 103,5° und siedet unter einem Druck von 52 mm unzersetzt bei 238 bis 239° (uncorr.). Aus dem Umstande, daſs beide Ester in Dampfform ohne Zersetzung und Veränderung existenzfähig sind, geht hervor, daſs es sich bei ihnen nicht um einen Fall von eigentlicher physikalischer Isomerie (Dimorphie) handelt, sondern

dafs ihre Verschiedenheit in dem Bau der chemischen Moleküle begründet ist. Liebermann[1]) hat zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dafs die Opiansäure eine tautomere Substanz sei, die bisweilen entsprechend der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2[-CO-, -CH(OH)-]=O$ reagire. Ein dieser Formel entsprechendes Derivat ist die von Liebermann und Kleemann[2]) dargestellte Acetylopiansäure. Analog wird dem Opiansäure-Methylpseudoäther die Formel $C_6H_2[-C_{[1]}(-OCH_3, -H, -O), -CO_{[2]}, -OCH_{3[3]}, -OCH_{3[4]}]$ zuzuschreiben sein. Die von Wöhler[3]), Anderson[4]) und Prinz[5]) erhaltenen Opiansäure-Aethylester sind zufolge ihrer Eigenschaften mit dem von Liebermann und Kleemann (l. c.) durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Opiansäure dargestellten Opiansäure-Aethyläther identisch und gehören daher zu den Pseudoestern.

K. Tust[6]) stellte *Monobromopiansäure* und Derivate derselben dar. Der Schmelzpunkt der zuerst von Prinz[7]) dargestellten und später auch von Wegscheider[8]) beschriebenen *Bromopiansäure*, $C_{10}H_9O_5Br$, wurde übereinstimmend mit Letzterem bei 204° und nicht, wie Prinz (l. c.) angiebt, bei 192° gefunden. Das *monobromopiansaure Calcium*, $(C_{10}H_8O_5Br)_2Ca$, ist selbst in heifsem Wasser schwer löslich und krystallisirt in Blättchen. *Monobromopiansäure-Aethyläther*, $C_{12}H_{13}BrO_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, bildet feine, weifse, bei 78° schmelzende, in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht lösliche Nadeln. Das durch Behandeln von Bromopiansäure mit Phosphorpentachlorid gewonnene *Monobromopiansäuretrichlorid*, $(CH_3O)_2C_6HBr(-COCl, -CHCl_2)$, stellt schöne, zu Büscheln vereinigte, bei 100 bis 101° schmelzende, in Wasser schwer, in Chloroform, Benzol und Aether leicht lösliche Nadeln vor. Durch Kochen mit starkem, wässerigem Ammoniak

---

[1]) JB. f. 1886, 1480 ff., 1486 ff. — [2]) Daselbst, S. 1486 ff. — [3]) Ann. Chem. 50, 5 (1844). — [4]) Ann. Chem. 86, 193 (1853); in den JB. nicht übergegangen. — [5]) J. pr. Chem. [2] 24, 371 (1881); in den JB. nicht übergegangen. — [6]) Ber. 1892, 1995. — [7]) J. pr. Chem [2] 24, 367; in den JB. nicht übergegangen. — [8]) JB. f. 1883, 1160.

wird es in *Monobromopiansäureamid*, $(CH_3O)_2C_6HBr(-CONH_2, -CHO)$, umgewandelt, welches in feinen, weifsen, bei 180° schmelzenden, in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in heifsem Chloroform ziemlich leicht, in heifsem Benzol schwer, in Ligroïn und Aether nicht löslichen Nadeln krystallisirt erhalten wird. Das *Monobromopiansäureanilid*, $(CH_3O)_2C_6HBr(-COOH, -CH=NC_6H_5)$, durch Kochen gleicher Gewichtstheile Bromopiansäure und Anilin mit der drei- bis vierfachen Menge Eisessig dargestellt, bildet hübsche, bei 191° schmelzende, in Wasser und Ligroïn nicht, in heifsem Alkohol ziemlich leicht, in Benzol, Chloroform und heifsem Eisessig leicht lösliche Krystalle. Es löst sich schon in der Kälte in Sodalösung wie verdünnten Aetzalkalien und wird hieraus durch Mineralsäuren unverändert wieder gefällt; beim Kochen mit starker Kalilauge wird es in seine Componenten zerlegt. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Bromopiansäure und salzsaurem Hydroxylamin in 80procentigem Alkohol erhält man *Monobromopianoximsäureanhydrid*, $(CH_3O)_2C_6HBr(-CO-O, -CH=N)$, welches in Nadeln krystallisirt, in heifsem Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist, bei 163 bis 165° schmilzt, wieder erstarrt und dann von Neuem bei 210° schmilzt. Nach längerem Kochen in alkoholischer Lösung wird es in *Monobromhemipinimid*, $(CH_3O)_2C_6HBr(-CO-, -CO-)=NH$, umgelagert, welches in feinen, verfilzten, bei 221 bis 222° schmelzenden, in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslichen Nadeln krystallisirt. *Monobromopianylphenylhydrazid*, $(CH_3O)_2C_6HBr(-CO-NC_6H_5, -CH=N)$, wird durch Kochen der wässerigen Lösungen äquimolekularer Mengen von Bromopiansäure und Phenylhydrazin erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weifsen Nadeln, aus Benzol in derben Krystallen, schmilzt bei 160° und ist leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Chloroform, nur wenig in Aether, unlöslich in Sodalösung. *Methylphenylhydrazonbromopiansäure*, $(CH_3O)_2C_6HBr[-COOH, -CH=N(CH_3)-NC_6H_5]$, durch Kochen der concentrirten alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Bromopiansäure und as-Methylphenylhydrazin gewonnen, bildet schöne, gelbgrüne, bei 291° schmelzende, in der Hitze in

Alkohol, Chloroform und Benzol leicht lösliche, in Wasser unlösliche Krystalle. Die beim Kochen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle Bromopiansäure und as-Diphenylhydrazin entstehende *Diphenylhydrazonbromopiansäure*, $(CH_3O)_2C_6HBr[-COOH, -CH{=}N-N(C_6H_5)_2]$, wird aus heifsem Eisessig in prächtigen, gelben, bei 230° schmelzenden, in der Hitze in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton leicht, in Ligroïn schwer löslichen Krystallen erhalten, ist schon in der Kälte in Sodalösung löslich und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt. Das *Monobromopianylhydrazobenzol*, $(CH_3O)_2C_6HBr[-CO-O, -CH-NC_6H_5-NHC_6H_5]$, durch Kochen concentrirter, alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle Bromopiansäure und Hydrazobenzol dargestellt, ist mit der Diphenylhydrazonbromopiansäure isomer, unterscheidet sich aber wesentlich dadurch von ihr, dafs es keinen Säurecharakter besitzt. Es bildet weifse, blätterige, bei 211° unter Gelbfärbung schmelzende, in heifsem Alkohol, Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in Aether und Ligroïn nicht lösliche Krystalle. Die endlich durch Kochen concentrirter, wässeriger Lösungen von Bromopiansäure (2 Mol.) und Benzidin (1 Mol.) erhaltene *Benzidylbromopiansäure*, $C_{32}H_{26}O_8N_2Br_2$, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, schmilzt noch nicht bei 300°, löst sich leicht in Sodalösung und verdünnten Aetzalkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Eine Nitrirung der Bromopiansäure gelang nicht.

Helen Abbott Michaël und J. Jeanprêtre[1]) veröffentlichten einige *die Mandelsäure und ihr Nitril* betreffende Notizen. Behufs Gewinnung von *Phenyläthoxyacetonitril* suchten Sie die Natriumverbindung des Mandelsäurenitrils darzustellen, erhielten aber bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf letztere Verbindung als Producte Benzoïn und Benzaldehyd, sowie bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Mandelsäurenitril in ätherischer Lösung Cyannatrium und Benzaldehyd als Zersetzungsproducte der zuerst entstandenen Natriumverbindung. Beim

---

[1]) Ber. 1892, 1678.

Behandeln des Mandelsäurenitrils mit Phosphorpentachlorid gewannen Sie *Phenylchloracetonitril*, C_8H_6NCl, als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° glatt zu Phenylchloressigsäure und Phenylchloracetamid verseift wird. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Phenylchloracetonitril erhielten Sie statt des erhofften Phenyläthoxyacetonitrils *Dicyanstilben* [1]). Beim Behandeln des Mandelsäurenitrils in ätherischer Lösung mit Anilin entsteht das schon von S. O. Cech [2]), sowie von Tiemann und Piest [3]) beschriebene *Phenylanilidoëssigsäurenitril*. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Mandelsäurenitril in das ein farbloses, dickflüssiges, unter 25 mm Druck bei 152° siedendes Oel vorstellende *Acetylmandelsäurenitril*, $C_{10}H_{10}O_3N$, übergeführt. Das Acetylmandelsäurenitril giebt beim Behandeln in ätherischer Lösung mit Natrium neben einem, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 115° bildenden Körper der Hauptsache nach Benzoïn. — Bezüglich der Amide der Mandelsäure fanden die Ersteren, dafs bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf *Mandelsäurenitril* nach den Angaben von Tiemann und Friedländer [4]) zwei Verbindungen entstehen, ein in farblosen, bei 194° schmelzenden, in Wasser, Aether und kaltem Alkohol fast nicht, in heifsem Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirender Körper, welcher sich als identisch mit der von Zinin [5]) erhaltenen Verbindung $2(C_6H_5COH)HCN$ erwies, auch durch Erhitzen von Mandelsäureamid mit Benzaldehyd erhalten wurde und wahrscheinlich nach der Formel $C_6H_5CH(-OH, -CON{=}CHC_6H_5)$ constituirt ist (da er durch Essigsäureanhydrid in ein bei 133° schmelzendes, in schön ausgebildeten Prismen krystallisirendes *Acetylderivat*, $C_{17}H_{15}O_3N$, übergeführt wird), sowie daneben ein in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 132° krystallisirender Körper, welcher auch beim Behandeln des α-Lactons der Mandelsäure mit Ammoniak nach den Angaben von Biedermann [6]) erhalten wird. Ein bei 190° schmelzender Körper, wie der Letztere

---

[1]) JB. f. 1881, 324 ff. — [2]) JB. f. 1878, 476. — [3]) JB. f. 1882, 921 ff. — [4]) JB. f. 1881, 792 f. — [5]) JB. f. 1868, 626. — [6]) JB. f. 1891, 1909 f.

angiebt, wurde dabei nicht gewonnen. — Schliefslich fanden die Ersteren noch, dafs der Mandelsäure-Aethyläther nicht, wie Naquet und Longuinine[1]) angeben, einen krystallinischen, bei 79° schmelzenden Körper vorstellt, sondern dafs er gemäfs den Angaben von C. Beyer[2]) ein bei 250° siedendes, farbloses, stark lichtbrechendes Oel ist, welches nach einiger Zeit zu feinen, seideglänzenden, bei 34° schmelzenden Nädelchen erstarrt. — G. Pulvermacher[3]) bestätigte die obigen Angaben von Michaël und Jeanprêtre, dafs bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Mandelsäurenitril nach den Angaben von Tiemann und Friedländer (l. c.) der Hauptsache nach das bei 194° schmelzende Condensationsproduct $C_6H_5CH(OH)CON{=}CHC_6H_5$ und daneben in geringer Menge das bei 132° schmelzende Mandelsäureamid gebildet wird. Eine von Ihm zudem angestellte Wiederholung des Biedermann'schen (l. c.) Versuches führte ebenfalls zu dem Mandelsäureamid vom Schmelzpunkte 132°.

C. Loring Jackson und W. B. Bentley[4]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Monobromtrinitrophenylmalonsäureäther*. Die Darstellung des als Ausgangsmaterial für Ihre Versuche dienenden *Tribromtrinitrobenzols* gelang am besten, wenn das Tribromanilin (50 g) in der Hitze in einem Gemische von Alkohol (300 ccm) und Benzol (75 ccm) gelöst, mit gewöhnlicher, starker Schwefelsäure (20 ccm) versetzt und nach dem Zusatze von fein gepulvertem Natriumnitrit (20 g) so lange gekocht wurde, als Gasentwickelung stattfand. Das so erhaltene Product wurde direct durch Behandeln mit Salpetersäure in Tribromdinitrobenzol[5]) übergeführt, und dieses durch 30 stündiges, heftiges Kochen mit Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in Tribromtrinitrobenzol umgewandelt. Der schon früher[6]) beschriebene Bromtrinitrophenylmalonsäureäther wurde einmal durch drei Tage andauerndes Stehen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,38 und dann auch

---

[1]) JB. f. 1866, 352 f. — [2]) JB. f. 1885, 1484 ff. — [3]) Ber. 1892, 2212. — [4]) Am. Chem. J. 14, 331. — [5]) JB. f. 1888, 1997 ff.; f. 1890, 893 ff. und 1557 ff. — [6]) JB. f. 1890, 893 ff.

durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,38 auf 100° in *das Nitrit des Bromtrinitrophenylmalonsäureäthers*, $C_6HBr(NO_2)_3C(NO_2)(COOC_2H_5)_2$, übergeführt, welches letztere durch Lösen in Chloroform und Fällen der Lösung mit Alkohol gereinigt wurde. Dasselbe bildet kurze, dicke, gut ausgebildete, glänzende, weiſse, anscheinend monokline Prismen, beginnt sich schon beim Erhitzen auf circa 70° zu zersetzen und schmilzt unter Zersetzung bei 124 bis 126° zu einer tief dunkelrothen Flüssigkeit. Unter seinen Zersetzungsproducten wurde der S. 1976 näher zu beschreibende, bei 156° schmelzende Bromtrinitrophenyltartronsäureäther nachgewiesen. In kaltem Wasser ist das Nitrit des Bromtrinitrophenylmalonsäureäthers fast nicht, etwas leichter löslich in siedendem Wasser; beim längeren Kochen mit diesem wird es zu einem dunkelrothen, öligen Körper zersetzt. In Alkohol ist es besonders in der Hitze leicht löslich, es zersetzt sich aber auch beim Kochen der alkoholischen Lösung. In Chloroform und Aceton ist es sehr leicht, in Benzol und Eisessig leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer, in Aether sehr schwer, in Ligroïn fast nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf das Nitrit nicht ein, in der Wärme löst sie dasselbe unter Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit; concentrirte Salzsäure wirkt weder in der Kälte noch in der Hitze auf dasselbe ein; concentrirte Salpetersäure giebt in der Kälte fast gar keine Reaction damit, in der Wärme verwandelt sie dasselbe in Bromtrinitrophenyltartronsäureäther. Saures und neutrales Natriumcarbonat wirken in wässeriger Lösung gar nicht, bei Gegenwart von Alkohol nur wenig auf das Nitrit ein. Durch alkoholisches Ammoniak und alkoholisches Natron wird es zu einer rothen Flüssigkeit gelöst. Anilin wirkt heftig auf dieses Derivat des Bromtrinitrophenylmalonsäureäthers unter Bildung eines *Nitrits des Anilidotrinitrophenylmalonsäureäthers*, $C_6H(C_6H_5NH)(NO_2)_3C(NO_2)(COOC_2H_5)_2$. Dasselbe krystallisirt in oftmals 2 mm langen und 1 mm dicken Rhomboëdern, welche im auffallenden Lichte tief dunkelroth, im durchscheinenden jedoch orangeroth gefärbt erscheinen, schmilzt bei 119°, zersetzt sich bei 120° und ist in Wasser fast gar nicht, in Aethylalkohol in der Kälte sehr schwer,

in der Wärme leichter, in Methylalkohol etwas leichter wie in Aethylalkohol, in Chloroform sehr leicht, in Benzol und Aceton leicht, in Eisessig ziemlich, in Aether und Schwefelkohlenstoff schwer, in Ligroïn gar nicht löslich. Die alkoholische Lösung zersetzt sich theilweise beim Kochen. Concentrirte Salzsäure wirkt auf dasselbe gar nicht ein, durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wird es erst in der Wärme zersetzt. Es besitzt stärker saure Eigenschaften als die entsprechende Bromverbindung, da es nicht allein von alkoholischem Ammoniak und Natron, sondern auch von Soda und Potasche bei Gegenwart von Alkohol mit rother Farbe gelöst wird. Das in dem Nitrit des Anilidotrinitrophenylmalonsäureäthers, und zwar im Anilidoradical an den Stickstoff gebundene Wasserstoffatom erhält bei Gegenwart der drei Nitrogruppen saure Eigenschaften; dies wurde durch die Darstellung des *Natriumsalzes des Anilidotrinitrotoluols*, $C_6H(CH_3)(C_6H_5NNa)(NO_2)_3$, nachgewiesen, welches durch Erhitzen von Anilidotrinitrotoluol mit alkoholischer Natronlauge als kastanienbraunes, beim Erhitzen für sich und mit concentrirter Schwefelsäure explodirendes, in Alkohol mit gelbbrauner Farbe lösliches, in Aether und Benzol unlösliches Pulver erhalten wurde. Mit Wasser zersetzt es sich fast vollständig, in saurem und neutralem Natriumcarbonat bei Gegenwart von Alkohol, sowie in alkoholischem Ammoniak und Natron löst es sich mit dunkelrother Farbe. — Durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,38 wird sowohl das Nitrit des Bromtrinitrophenylmalonsäureäthers, als auch der Bromtrinitrophenylsäureäther selbst in den schon oben erwähnten *Monobromtrinitrophenyltartronsäureäther*, $C_6HBr(NO_2)_3C(OH)(COOC_2H_5)_2$, übergeführt, welcher aus Alkohol in langen, weifsen, bei 156° schmelzenden, in Wasser fast gar nicht, in Alkohol in der Kälte leicht, in der Wärme sehr leicht, in Methylalkohol etwas mehr als in Aethylalkohol, in Benzol, Eisessig und Aceton sehr leicht, in Aether schwer, in Chloroform ziemlich schwer, in Schwefelkohlenstoff fast nicht, in Ligroïn gar nicht löslichen Prismen krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich in der Hitze ziemlich schwer mit röthlich brauner Farbe, von concen-

trirter Salzsäure wird er nicht angegriffen, von Salpetersäure in der Hitze anscheinend vollständig zersetzt. In alkoholischer Soda- und Potaschelösung, und ebenso in wässerigem Ammoniak oder Natronlauge löst er sich mit tief rother Farbe. Durch Anilin im Ueberschufs wird dieser Bromtrinitrophenyltartronsäureäther in den *Anilidotrinitrophenyltartronsäureäther*, $C_6H(C_6H_5NH)(NO_2)_3C(OH)(COOC_2H_5)_2$, umgewandelt, welcher in zwei Modificationen: in gelben, bei 122° schmelzenden Nadeln, und in rothen, bei 143° schmelzenden Prismen erhalten wird. Die rothe Modification des Anilidotrinitrophenyltartronsäureäthers wird allein erhalten, wenn man den Ester aus alkoholischer Lösung bei 50 bis 70° auskrystallisiren läfst; sie bildet oft centimeterlange, gut ausgebildete, bei 143° schmelzende, orangerothe, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem ferner sehr schwer, in kaltem Alkohol leicht, in heifsem jedoch sehr leicht lösliche Prismen. Sie löst sich ferner leichter in Methylalkohol als in Aethylalkohol, sehr leicht in Aceton, ziemlich leicht in Aether und Chloroform, schwer in kaltem, leicht in heifsem Benzol, schwer in kaltem, leichter in heifsem Eisessig. Durch concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird sie in der Hitze gelöst. Läfst man den Anilidotrinitrophenyltartronsäureäther aus alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisiren, so erhält man ein Gemisch der rothen und gelben Modification. Die letztere dieser beiden wird durch Lösen des Anilidotrinitrophenyltartronsäureäthers in Eisessig und Fällen der Lösung mit Wasser gewonnen; sie bildet sehr feine, zu kugeligen Aggregaten vereinigte, bei 122° schmelzende Nadeln und löst sich in den verschiedenen Lösungsmitteln etwas leichter als die rothe Modification. Durch langsames Erhitzen auf 100°, durch Kochen mit Wasser, durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei 50 bis 70° wird die gelbe Modification in die rothe umgewandelt. Das *Monokaliumsalz des Anilidotrinitrophenyltartronsäureäthers*, $C_6H(C_6H_5NH)(NO_2)_3COK(COOC_2H_5)_2$, durch Behandeln des Esters in absolut alkoholischer Lösung mit Potasche erhalten, bildet ein bräunlich schwarzes, amorphes, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer, in Benzol nicht lösliches Pulver. Das *Dinatriumsalz des Anilido-*

trinitrophenyltartronsäure-Aethyläthers, $C_6H(C_6H_5NNa)(NO_2)_3CONa(COOC_2H_5)_2$, wird durch Behandeln des Esters mit alkoholischer Natronlauge im Ueberschufs als dunkel rothbraunes bis schwarzes, amorphes, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer, in Benzol nicht lösliches Pulver gewonnen. Die Lösung des Ammoniumsalzes des Anilidotrinitrophenyltartronsäureäthers giebt mit einem Zinksalz einen orangebraunen, mit Mangansalz einen braunen, mit Cadmiumsalz einen röthlichbraunen, mit Kupfersalz einen gelblichbraunen, mit Blei-, Quecksilber- und Silbersalz gleichfalls einen röthlichbraunen Niederschlag. Der bei der Einwirkung von Anilin im Ueberschufs auf Bromtrinitrophenylmalonsäureäther sich bildende *Anilidotrinitrophenylmalonsäureäther*, $C_6H(C_6H_5NH)(NO_2)_3CH(COOC_2H_5)_2$, konnte mittelst Salpetersäure weder direct in das Nitrit noch in den Anilidotrinitrophenyltartronsäureäther übergeführt werden. Er krystallisirt in langen, zarten, spitzen, büschelförmig gruppirten, bei 133° schmelzenden, in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem jedoch etwas leichter, in heifsem Alkohol sehr leicht, in kaltem freilich weniger, in Methylalkohol etwas mehr als in Aethylalkohol, in Chloroform sehr leicht, in Benzol und Aceton leicht, in Aether und Eisessig ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer, in Ligroïn nicht löslichen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst er sich in der Kälte schwer, in der Hitze leichter, mit gelber Farbe; von concentrirter Salzsäure wird er nicht angegriffen. In Soda und Potasche löst er sich bei Gegenwart von Alkohol mit brauner Farbe, ebenso mit gelber Farbe in wässerigem Ammoniak und Natronlauge. Die Lösung des Natriumsalzes jenes Anilidotrinitrophenylmalonsäureäthers giebt mit einem Calciumsalz einen schweren, röthlichbraunen, mit Strontiumsalz einen heller gefärbten, mit Baryumsalz einen sehr matt gefärbten, mit Magnesiumsalz einen schweren, röthlichbraunen, mit Mangansalz einen gleichen, flockigen, mit Zinksalz einen gelblichbraunen, mit Cadmiumsalz einen orangegelben, mit Kupfersalz einen gelblichbraunen, mit Bleisalz einen röthlichbraunen, mit Silbersalz einen dunkel rothbraunen Niederschlag. — Das durch Behandeln des schon früher [1]) beschriebenen

[1]) JB. f. 1890, 893 ff.

Trinitrophenyldimalonsäureäthers mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,38 gewonnene *Nitrit des Trinitrophenyldimalonsäure-Aethyläthers*, $C_6H(NO_2)_3CH(COOC_2H_5)_2C(NO_2)(COOC_2H_5)_2$, krystallisirt in ziemlich dicken, citronengelben, bei 111° schmelzenden, fast gar nicht in kaltem, sehr schwer in heifsem Wasser, schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, mehr in Methyl- als in Aethylalkohol, sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Aether und Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff, nicht in Ligroïn löslichen Tafeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme mit hellgelber Farbe, durch concentrirte Salzsäure wird es nicht angegriffen, von Salpetersäure ferner in der Wärme vollständig zerstört. Die Dimalonsäureverbindung ist hiernach gegen Salpetersäure weniger beständig als die Brommalonsäureverbindung, welche beim Erhitzen mit jener Säure nur in den Tartronsäureäther übergeführt wird; dagegen ist im Verhältnifs zu dem Nitrit des Bromtrinitrophenylmalonsäureäthers dasjenige der Dimalonsäureverbindung beständiger, da es sich beim Schmelzen gar nicht und beim Erhitzen mit Alkohol nur wenig zersetzt. Das Nitrit des Trinitrophenylendimalonsäureäthers zeigt ferner saure Eigenschaften: es löst sich in Soda bei Gegenwart von Alkohol mit gelblicher Farbe, in Potasche, gleichfalls bei Gegenwart von Alkohol mit gelblichbrauner, in wässerigem Ammoniak mit gelber, sowie endlich in wässeriger Natronlauge mit röthlicher Farbe. Hiernach scheint dieses Nitrit nicht ganz so stark saure Eigenschaften zu besitzen wie der Trinitrophenyldimalonsäureäther selbst. Die Lösung des Natriumsalzes des Nitrits des Trinitrophenylendimalonsäureäthers giebt mit Chlorbaryum einen schweren, gelben, flockigen, mit Quecksilber- und Bleisalzen schwere, gelbe, flockige, mit Silber- und Kupfersalzen gelbe, flockige, mit Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalzen gelbe Niederschläge. — Ebenso wie der Bromtrinitrophenylmalonsäureäther wird auch der schon früher [1]) beschriebene, bei 75 bis 76° schmelzende Bromdinitrophenylmalonsäureäther durch Behandeln mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,38 in das *Nitrit des Monobromdinitrophenylmalonsäure-Aethyläthers*, $C_6H_2Br(NO_2)_2C(NO)_2$

[1]) JB. f. 1889, 1698 bis 1710; f. 1890, 893 ff.

$(COOC_2H_5)_2$, übergeführt, welches in dicken, rhombischen, bei 111° ohne Zersetzung schmelzenden, glänzenden, weifsen, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem ferner sehr schwer, in kaltem Alkohol ziemlich, in heifsem dagegen etwas mehr, in Methylalkohol mehr als in Aethylalkohol, in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Eisessig leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Ligroïn fast nicht löslichen Krystallen erhalten wird. Die alkoholische Lösung des Nitrits zersetzt sich beim Kochen nicht. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen dasselbe etwas in der Hitze, von concentrirter Salzsäure wird es nicht angegriffen. Ebenso wird es auch von Soda- und Potaschelösung, selbst bei Gegenwart von Alkohol nicht angegriffen, in wässeriger Natronlauge löst es sich nur wenig mit gelber Farbe, von Ammoniak wird es auch bei Gegenwart von Alkohol nur wenig angegriffen. Das Nitrit des Bromdinitrophenylmalonsäureäthers ist hiernach beständiger als die correspondirende Trinitroverbindung, indem es weder beim Schmelzen noch beim Kochen mit Alkohol oder Salpetersäure zersetzt wird. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird das Nitrit des in Rede stehenden neuen Esters in Ammoniumchlorid neben dem Chlorid des Amidoxyoxindols umgewandelt; damit ist nachgewiesen, dafs die Nitrogruppe durch das eine seiner Sauerstoffatome an die Seitenkette gebunden ist, dafs also die hier beschriebenen Verbindungen Nitrite und keine Nitromalonsäureester sind, für welche Annahme ja auch schon die Umwandlung des Nitrits des Bromtrinitrophenylmalonsäureäthers in den correspondirenden Tartronsäureäther durch die Wirkung der Hitze oder von Salpetersäure spricht. Das so gewonnene *Chlorid des Amidooxyoxindols*, $C_6H_3NH_3Cl(CHOHCONH)$, krystallisirt in ziemlich grofsen Tafeln oder auch in dicken Prismen von dunkelgelber Farbe; es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Durch Natronlauge wird die aus dem Salze freigemachte Base theilweise zersetzt, ebenso durch Ammoniak. Das mit Alkohol und concentrirter Salzsäure gemischte Chlorid färbt ein Tannenholzstäbchen dunkelroth. — Schliefslich wurde noch die Darstellung

von *Dinitrophenylendimalonsäureäther* versucht und zu dem Ende Bromdinitrophenylmalonsäureäther in ätherischer Lösung mit Natriummalonsäureäther erhitzt. Es gelang aber nicht, aus dem Reactionsproducte Dinitrophenylendimalonsäureäther abzuscheiden.

E. Erlenmeyer jun.[1]) führte in einer Untersuchung über die *Phenylbrenztraubensäure (Phenyl-α-oxypropionsäure) und die Phenylglycidsäure (Phenyl-α,β-oxypropionsäure)* im Anschlufs an eine frühere Mittheilung[2]) den Nachweis, dafs die Phenyloxacrylsäure von Glaser[3]) entgegen der Annahme von Plöchl[4]) die Phenylglycidsäure (Phenyl-α-β-oxypropionsäure) und identisch mit der von Letzterem (l. c.) bei der Behandlung von Phenyl-β-brommilchsäure mit Kali erhaltenen *α-Hydroxyzimmtsäure* ist, während die von Diesem (l. c.) als Phenylglycidsäure aufgefafste Säure in Wirklichkeit Phenylbrenztraubensäure (Phenyl-α-oxypropionsäure) ist. Durch Behandeln mit Chlorwasserstoffgas führte Er zu dem Ende die Glaser'sche *Phenyloxyacrylsäure* in die von Leschhorn[5]) aus Phenylglycerinsäure mit Salzsäure erhaltene Phenyl-β-chlormilchsäure, und diese durch Einwirkung von wässeriger Natronlauge im Ueberschufs in phenyloxyacrylsaures Natrium über. Beim Behandeln dieses letzteren Natriumsalzes mit concentrirter, wässeriger Ammoniaklösung erhielt Er Phenylamidomilchsäure, beim Verarbeiten desselben mit Piperidin ein bei 244° sich zersetzendes Salz von der Formel $C_{14}H_{19}NO_3$ und beim Behandeln desselben mit Anilin ein Natriumsalz von der Formel $C_{15}H_{14}NO_3Na$, aus welchem mit Essigsäure die freie, bei 144 bis 145° ohne Zersetzung schmelzende *Anilidosäure* gewonnen wurde. — Vermittelst Cinchonin spaltete Er die *Phenyl-α-brommilchsäure* in rechtsphenylbrommilchsaures Cinchonin, welches in prachtvollen, weifsen Nadeln krystallisirt und aus welchem die *rechts-Phenylbrommilchsäure* als harte, der inactiven Phenylbrommilchsäure völlig gleiche Krystallmasse erhalten wird, sowie in das viel leichter lösliche linksphenylbrommilchsaure Cinchonin, welches einen

---

[1]) Ann. Chem. 271, 137. — [2]) JB. f. 1886, 1458 ff. — [3]) JB. f. 1880, 871 f. — [4]) JB. f. 1883, 1202. — [5]) Inaug.-Dissert., Würzburg 1884.

schliefslich hornartigen, erstarrenden Syrup vorstellt. Auch die aus dem linksphenylbrommilchsauren Cinchonin gewonnene *links-Phenylbrommilchsäure* unterscheidet sich äufserlich nicht von der inactiven und der Rechtssäure. Aus der so bereiteten Rechtsphenylbrommilchsäure wurde durch Behandeln mit Natronlauge *linksdrehendes*, und umgekehrt aus der Linksphenylbrommilchsäure *rechtsdrehendes phenyloxacrylsaures Natrium* gewonnen. Während die Drehung der Phenylbrommilchsäure verhältnifsmäfsig gering ist, ist diejenige der beiden Natriumsalze der Phenyloxyacrylsäure sehr erheblich. Es gelingt auch leicht, durch Behandeln der activen Natriumsalze der Phenyloxyacrylsäure mit Anilin die gleichen Salze der activen Anilidomilchsäuren und diese selbst zu erhalten, wobei aber die Drehungsrichtung wieder umgekehrt wird. Schliefslich gelang Ihm auch die Synthese von phenyloxyacrylsaurem Natrium durch Condensation von Benzaldehyd mit Monochloressigäther bei Gegenwart von Natrium. — Nachdem im Vorstehenden der Beweis erbracht, dafs die Glaser'sche Säure Phenylglycidsäure ist, wurde der Nachweis, dafs die Plöchl'sche Säure Phenylbrenztraubensäure ist, auf folgende Weise geführt. Die durch Condensation von Benzaldehyd und Hippursäure entstehende Benzoylimidozimmtsäure von Plöchl (l. c.) war durch Erhitzen mit Natronlauge in die Plöchl'sche Oxysäure, $C_6H_5C_3H_3O_3$, überzuführen und diese in essigsaurer Lösung durch Behandeln mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat in das in kurzen, prachtvoll glänzenden Säulen krystallisirende, bei 160 bis 161° unter Zersetzung schmelzende *Hydrazon*, $C_{15}H_{14}N_2O_2$, umzuwandeln. Ebenso wurde durch Behandeln der Oxysäure in alkalischer Lösung mit in Soda gelöstem Hydroxylaminchlorhydrat das *Oxim (Phenyl-α-isonitrosopropionsäure)*, $C_9H_9NO_3$, in schönen, weifsen, bei 159 bis 160° sich zersetzenden, in heifsem Wasser, verdünntem Alkohol, Benzol und Aether löslichen Nadeln gewonnen. Dasselbe löst sich als Säure in Alkalien und zersetzt kohlensaure Salze. Das *Silbersalz*, $C_9H_8NO_3Ag$, ist ein ziemlich lichtbeständiger, weifser Niederschlag. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird dieses Oxim in Phenylalanin übergeführt. Beim Behandeln der Oxysäure in schwach alkoholischer

oder wässeriger Lösung mit o-Toluylendiaminchlorhydrat entstand das *Chinoxalin*, $C_{16}H_{14}N_2O$, welches äufserst schwach röthlich gefärbte, schöne, in Benzol lösliche, bei 202 bis 203° ohne Zersetzung schmelzende Nädelchen vorstellt. Schliefslich gab die Oxysäure in Eisessiglösung mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure die prachtvoll dunkelrothe Thiophenreaction. Nach sämmtlichen Reactionen kann die Plöchl'sche Oxysäure nur Phenylbrenztraubensäure sein. Endlich wurde noch *Phenylcyanbrenztraubensäure-Aethyläther (Phenyl-α-oxy-β-cyanpropionsäure-Aethyläther)*, $C_6H_5CH(CN)COCOOC_2H_5$, und zwar einmal durch Behandeln eines Gemisches von Oxaläther (20 g) und trockenem Aether (40 g) mit Natrium (3,5 g) nebst Benzylcyanid (16 g), sowie ferner auch durch Versetzen eines Gemisches von Oxaläther (29,2 g) und Benzylcyanid (23,48 g) mit einer Lösung von Natrium (4,6 g) in (50 ccm) Alkohol (99,8 Proc.) erhalten. Derselbe krystallisirt aus letzterem in prachtvollen, weifsen, quadratischen, bei 130° schmelzenden Blättchen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, löst sich ferner in Natronlauge, Ammoniak wie kohlensaurem Natrium und fällt auf sofortigen Säurezusatz unverändert wieder aus. In alkoholischer Lösung giebt der Ester mit Eisenchlorid eine bleibende dunkel moosgrüne Färbung, während Phenylbrenztraubensäure mit dem Reagens eine blaugrüne, bald gelb werdende Färbung giebt. Durch Behandeln mit Schwefelsäure (1:1) wird der Ester zu Phenylbrenztraubensäure verseift; man kann aber die Zersetzung desselben auch so leiten, dafs man die freie *Phenylcyanbrenztraubensäure* erhält, welche bei 213° schmilzt und mit Eisenchlorid eine moosgrüne, feste Ausscheidung liefert.

Edv. Hjelt[1]) veröffentlichte eine Notiz über die Bildung von *Benzylalkohol-o-carbonsäure*. Dieselbe wird leicht durch Erwärmen von Phtalid mit mäfsig concentrirtem Alkali und Versetzen der abgekühlten Lösung mit Salzsäure erhalten. Die ausgeschiedene Säure wird rasch abfiltrirt, mit Wasser gut gewaschen und auf porösen Thontellern getrocknet. So dargestellt ist die Säure frei von Phtalid. Sie bildet eine aus glänzenden,

[1]) Ber. 1892, 524.

feinen, erhitzten, bei 120° schmelzenden Nadeln bestehende Masse, und hält sich im trockenen Zustande im Exsiccator aufbewahrt unverändert. 0,428 Thle. der Säure lösen sich bei 20° in 100 Thln. Wasser. In wässeriger Lösung verwandelt sich dieselbe, auch wenn keine Mineralsäuren zugegen sind, allmählich in Phtalid. Mit der Temperatur der Lösung nimmt die Wasserabspaltung aus der Säure rasch zu. Auch beim Erwärmen derselben mit Acetylchlorid entsteht Phtalid. Ihr *Kaliumsalz*, $C_8H_7O_3K$, bildet strahlenförmig gruppirte, in Alkohol lösliche Nadeln, das *Baryumsalz*, $(C_8H_7O_3)_2Ba$, eine weiſse, amorphe Masse. Beim Erwärmen des Kaliumsalzes in alkoholischer Lösung mit Aethyljodid bildet sich nicht der erwartete Aethylester, sondern es entsteht nach der Gleichung: $C_6H_4(-CH_2OH, -COOK) + C_2H_5J = C_6H_4(-CH_2-, -CO-)O + KJ + C_2H_5OH$, Phtalid.

N. Caro[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Oxyaurine und Oxyaurincarbonsäuren*, welche letzteren nach dem der Firma Joh. Rud. Geigy & Co.[2]) patentirten Verfahren zur Darstellung beizenförmiger Triphenylmethanfarbstoffe dargestellt wurden. Als Ausgangsmaterial diente die nach der Patentvorschrift dargestellte *Dioxydiphenylmethandicarbonsäure*[3]), welche jedoch auf Vorschlag von Liebermann kürzer und besser als *Methylendisalicylsäure* bezeichnet wird. *Aurintricarbonsäure*, $C[-C_6H_3(OH)COOH, -C_6H_3(OH)COOH, -C_6H_3COOH, -O]$, wurde derart durch Behandeln eines Gemisches von Methylendisalicylsäure (2 Thle.) und Salicylsäure (1 Thl.) mit Natriumnitrit (1 Thl.) und concentrirter Schwefelsäure (13 Thle.), Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser, Lösen in Alkali und Fällen mit Salzsäure gewonnen und nach dem von Zulkowsky[4]) für das Aurin angegebenen Verfahren gereinigt, indem sie in Alkali gelöst, die Lösung bis zur Entfärbung mit Natriumbisulfit versetzt und durch Neutralisiren mit Salzsäure die Schwefligsäureverbindung der Aurintricarbonsäure gefällt wurde. Beim Erhitzen derselben auf 100° entweicht die schweflige Säure und die Aurintricarbonsäure hinterbleibt als

---

[1]) Ber. 1892, 939. — [2]) 1889, D. R.-P. 49 970. — [3]) Mittelst Salicylsäure und Formaldehyd. — [4]) JB. f. 1880, 666 ff.

rothes, metallglänzendes Pulver, welches nochmals aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt wird. Das Thonerde-, Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalz der Aurintricarbonsäure und der später beschriebenen analogen Aurincarbonsäuren sind in Wasser unlöslich. Von der *Aurintricarbonsäure* wurden zwei *Calciumsalze* mit den Formeln $(C_{22}H_9O_9)_2Ca_5$ und $(C_{22}H_{11}O_9)Ca_3$ erhalten. — Durch analoge Condensation von 1 Mol. Methylendisalicylsäure mit 1 Mol. *Resorcylsäure* entsteht die *Oxyaurintricarbonsäure*, $C[-C_6H_3(OH)COOH, -C_6H_3(OH)COOH, -C_6H_2(OH)COOH, -O]$, welche in ihren Eigenschaften der Aurintricarbonsäure völlig gleicht. Ihr *Calciumsalz* hat die Formel $(C_{22}H_8O_{10})_2Ca_6$. Ebenso wurde die *Dioxyaurintricarbonsäure*, $C[-C_6H_3(OH)COOH, -C_6H_3(OH)COOH, -C_6H(OH)_2COOH, -O]$, aus Methylendisalicylsäure und *Gallussäure* gewonnen. Das *Calciumsalz* derselben hat die Formel $(C_{22}H_7O_{11})_2Ca_7$. Die durch Condensation der Methylendisalicylsäure mit *Phenol* erhaltene *Aurindicarbonsäure*, $C[-C_6H_3(OH)COOH, -C_6H_3(OH)COOH, -C_6H_4, -O]$, ist trotz ihrer geringeren Anzahl Carboxyle ein beizenfärbender Farbstoff. Das *Calciumsalz*, $(C_{21}H_{10}O_7)_2Ca_4$, sowie das Baryum- und Thonerdesalz sind in Wasser unlöslich. Für die Darstellung höher oxydirter Aurincarbonsäure diente als Ausgangsmaterial die *Methylendiresorcylsäure* (Tetraoxydiphenylmethandicarbonsäure), $CH_2[C_6H_2(OH)_2COOH]_2$, welche, durch Erhitzen einer Lösung von 3 Thln. β-Resorcylsäure [1]) mit 1 Thl. einer 30procentigen Formaldehydlösung in 10 Thln. verdünnter Salzsäure (1:5) und Umkrystallisiren der so erhaltenen rohen Säure aus Alkohol oder 50procentiger Essigsäure dargestellt, ein weifses, mikrokrystallinisches, bei 236° unter Zersetzung schmelzendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether und Alkalien lösliches Pulver vorstellt, das sich analog der Methylendisalicylsäure mit Oxysäuren und Phenolen zu Aurinen zu condensiren vermag. Von denselben wurden folgende Körper dargestellt: Die *Dioxyaurintricarbonsäure*, $C[-C_6H_2(OH)_2COOH, -C_6H_2(OH)_2COOH, -C_6H_3COOH, -O]$, entsteht

[1]) Bistrzycki und Kostanecki, JB. f. 1885, 1648.

durch Condensation von 1 Mol. Methylendiresorcylsäure mit 1 Mol. Salicylsäure. Deren *Calciumsalz* hat die Formel $(C_{22}H_7O_{11})_2Ca_7$. Die *Trioxyaurintricarbonsäure*, $C[-C_6H_2(OH)_2COOH, -C_6H_2(OH)_2COOH, -C_6H_2(OH)COOH, -O]$, welche die carboxylirte Verbindung des von Nencki[1]) dargestellten Resaurins ist, wird sowohl durch Condensation von 1 Mol. Methylendiresorcylsäure mit 1 Mol. β-Resorcylsäure, als ferner auch direct durch Condensation von 3 Mol. β-Resorcylsäure mit 1 Mol. Formaldehyd vermittelst concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit erhalten. Ihr *Calciumsalz* hat die Formel $(C_{22}H_6O_{12})_2Ca_8$. Die durch Condensation von 1 Mol. Methylendiresorcylsäure mit 1 Mol. Gallussäure endlich gewonnene *Tetraoxyaurintricarbonsäure*, $C[-C_6H_2(OH)_2COOH, -C_6H_2(OH)_2COOH, C_6H(OH)_2COOH, -O]$, giebt ein *Calciumsalz* von der Formel $(C_{22}H_5O_{13})_2Ca_9$. — Die schon von Baeyer[2]) erhaltene *Methylendigallussäure (Hexaoxydiphenylmethandicarbonsäure)*, $CH_2[C_6H(OH)_3COOH]_2$, wurde durch Erhitzen von Gallussäure (2 Mol.) und Formaldehyd (1 Mol.) mit der 15 fachen Menge verdünnter Salzsäure (1:5) dargestellt. Sie bildet ein weifses, mikrokrystallinisches, in Wasser nicht, in Alkohol schwer lösliches Pulver und ist ebenfalls befähigt, sich mit 1 Mol. Oxysäure oder Phenol unter Bildung der entsprechenden Aurine zu condensiren. Die *Hexaaurintricarbonsäure*, $C[-C_6H(OH)_3COOH, -C_6H(OH)_3COOH, -C_6H(OH)_2COOH, -O]$, durch directe Condensation von 3 Mol. Gallussäure mit 1 Mol. Formaldehyd erhalten, stellt ein rothviolettes, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien lösliches Pulver vor, welches ein *Calciumsalz* giebt von der Formel $(C_{22}H_3O_{15})_2Ca_{11}$. — *Methylendiresorcin (Tetraoxydiphenylmethan)*, $CH_2[-C_6H_3(OH)_2, -C_6H_3(OH)_2]$, durch Behandeln von 3 Thln. Resorcin mit 1 Thl. einer 40 procentigen Formaldehydlösung und 20 Thln. verdünnter Salzsäure (1:5) in der Kälte dargestellt, bildet weifse, mikroskopische, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Alkalien lösliche Kryställchen, welche sich bei 250°,

[1]) JB. f. 1881, 524 ff. — [2]) JB. f. 1872, 550 f.

ohne zu schmelzen, zersetzen. — *Methylendipyrogallol (Hexaoxydiphenylmethan)*, $CH_2[-C_6H_2(OH)_3, -C_6H_2(OH)_3]$, bildet sich bei 12stündigem Stehen einer Lösung von 3 Thln. Pyrogallol, 1 Thl. einer 40procentigen Formaldehydlösung und 20 Thln. verdünnter Salzsäure (1:5); es ist ein weifses, mikrokrystallinisches, beim Trocknen sich röthendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Alkalien lösliches, bei 241° unter Zersetzung schmelzendes Pulver. Auch das *Aurin*, $C[-C_6H_4(OH), -C_6H_4(OH), -C_6H_4, -O]$, wird leicht durch Condensation von 1 Mol. Methylendiphenol (Dioxydiphenylmethan) mit 1 Mol. Phenol, sowie die *Aurinmonocarbonsäure*, $C[-C_6H_4(OH), -C_6H_4(OH), -C_6H_3COOH, -O]$, durch Condensation von 1 Mol. Methylendiphenol mit 1 Mol. Salicylsäure erhalten. Letztere giebt zum Unterschied von Aurin mit Kalkwasser ein unlösliches Calciumsalz. Bezüglich der Färbeeigenschaften der hier beschriebenen Aurine ergab die Untersuchung, dafs die Stärke der Färbung mit der Anzahl der in der Verbindung befindlichen Carboxylgruppen und ebenso auch der Hydroxyle steigt. Bezüglich der Färbenüancen, welche die Aurincarbonsäuren den Beizen verleihen, lassen sich zwei Gruppen unterscheiden. Die durch Eintritt eines Phenols oder einer aromatischen Oxysäure in die Methylendisalicylsäure entstehenden Aurincarbonsäuren färben Thonerdebeize hübsch roth, Eisenbeize violett. Dagegen färben die aus der Methylendiresorcylsäure auf dieselbe Weise entstandenen Aurincarbonsäuren Thonerdebeize orangebraun und Eisenbeize braun. Der Eintritt der Gallussäure in die eine oder die andere Gruppe bewirkt eine Nüancirung nach Braun. Zwischen diesen beiden Gruppen von Aurinen herrscht ein ähnlicher Unterschied wie zwischen der Gruppe der Alizarine und Oxyalizarine einerseits, sowie der Anthragallole und Oxyanthragallole andererseits. — Im Anschlufs hieran berichtete Caro[1]) noch über die *Darstellung* von *Oxyaurindicarbonsäuren* und Homologen. *Oxyaurindicarbonsäure*, $C[-C_6H_3(OH)COOH, -C_6H_3(OH)COOH, -C_6H_3(OH), -O]$, wurde durch Behandeln einer

[1]) Ber. 1892, 2671.

Lösung von 1 Mol. *Methylendisalicylsäure* und 1 Mol. Resorcin in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure mit einem Gemisch von 1/2 Thl. Natriumnitrit und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure als rothes, mikrokrystallinisches, in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether nicht lösliches, bei 140° sich ohne zu schmelzen zersetzendes Pulver erhalten. Ihr *Calciumsalz*, $C_{21}H_{12}O_8Ca$, sowie das Baryum-, Blei-, Thonerde- und Eisensalz, die sich in Wasser sehr schwer resp. nicht lösen, sind dunkelroth bis rothblau gefärbt. Auf analoge Weise wird durch Condensation von 1 Mol. Methylendisalicylsäure mit 1 Mol. Phenol die *Dioxyaurindicarbonsäure*, $C[-C_6H_3(OH)_2COOH, -C_6H_3(OH)_2COOH, -C_6H_4, -O]$, gewonnen. Deren *Calciumsalz* hat die Formel $C_{21}H_{12}O_9Ca$. Die durch Condensation von *Methylendiresorcylsäure* (1 Mol.) mit Resorcin (1 Mol.) dargestellte *Trioxyaurindicarbonsäure*, $C[-C_6H_2(OH)_2COOH, -C_6H_2(OH)_2COOH, -C_6H_3(OH), -O]$, krystallisirt in mikroskopischen, in heifsem Wasser und Alkohol löslichen, in Aether und Benzol unlöslichen Blättchen. Die Wasserlöslichkeit der Verbindungen dieser Reihe steigt mit der Zahl der Hydroxyle. Das *Calciumsalz* hat die Formel $C_{21}H_{12}O_{10}Ca$. Die Condensationsproducte der Methylendisalicylsäure resp. der Methylendiresorcylsäure mit Pyrogallol, ebenso wie ferner auch diejenigen der Methylendigallussäure mit Phenolen wurden nicht in völlig reinem Zustande erhalten. Die derart aus *Methylendigallussäure* und Phenol gewonnene *Tetraoxyaurindicarbonsäure*, $C[-C_6H(OH)_3COOH, -C_6H(OH)_3COOH, -C_6H_4, -O]$, stellt ein rothviolettes, in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser, Alkohol und Alkalien lösliches Pulver vor; deren *Calciumsalz* hat die Formel $C_{26}H_{12}O_{11}Ca$. *Pentaoxyaurindicarbonsäure*, $C[-C_6H(OH)_3COOH, -C_6H(OH)_3COOH, -C_6H_3(OH), -O]$, wurde durch Condensation von 1 Mol. Methylendigallussäure mit 1 Mol. Resorcin in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure (1 Thl.) und Eisessig (1 Thl.) bei 5 bis 7° dargestellt, mit einem *Calciumsalz* der Formel $C_{21}H_{12}O_{12}Ca$. Alle hier beschriebenen Aurindicarbonsäuren sind noch beizenfärbende Verbindungen. Sie färben aber schwächer

und weniger schön wie die Aurintricarbonsäuren. Die Resorcylsäure verursacht auch hier eine Nüancirung ins Orange, die Gallussäure ins Braun. Die Abkömmlinge der Methylendigallussäure färben schlecht, da sie sich in der Lösung beim Kochen oxydiren. Schliefslich wurde noch nachgewiesen, dafs auch die blofse Vermehrung der Hydroxyle des Aurins bei geeigneter Stellung derselben ohne Mitwirkung von Carboxylgruppen zu beizenfärbenden Aurinen führt. Z. B. erwies sich das von Nencki und Schmid[1]) als Resaurin beschriebene Trioxyaurin gegenüber Beizen nicht farbwirkend, dagegen aber das durch vierstündiges Erhitzen von Pyrogallol (3 Thle.) mit Ameisensäure (1 Thl.) und Zinkchlorid (1 Thl.) auf 80° dargestellte *Hexaoxyaurin (Pyrogallaurin)*, $C[-C_6H_2(OH)_3, -C_6H_2(OH)_3, -C_6H_2(OH)_2, -O]$, wirksam war: ein rothes, äufserst hygroskopisches, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether nicht lösliches Pulver, welches sich sowohl in wässeriger als auch alkalischer Lösung leicht oxydirt, im Gegensatz zum Aurin und Resaurin ferner als ein wenn auch nicht gerade schön beizenfärbender Farbstoff sich erwies, offenbar seinen Hydroxylgruppen entsprechend.

C. U. Zanetti[2]) veröffentlichte einige Mittheilungen über die *Reductionsproducte des Nitrils der o-Phenylendiëssigsäure*, nach welchen dieses phenylirte Essigsäurenitril (5 g) bei der Reduction in absolut alkoholischer Lösung (200 ccm) mit metallischem Natrium (16 g) in *Phenylen-o-diäthyldiamin*, $C_6H_4(-CH_2-CH_2-NH_2, -CH_2-CH_2-NH_2)$, übergeht. Aufser dieser Base fanden sich noch einige andere Reductionsproducte, worunter ein *Alkaloïd*, welches wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{12}NH$ besitzt, vorherrscht. Dieses Alkaloid, $C_{10}H_{12}NH$, vereinigt sich mit Benzoylchlorid zu einer *Verbindung* $C_{10}H_{12}N-COC_6H_5$, welche in weifsen, oft strahlig angeordneten, bei 150 bis 152° schmelzenden Nädelchen krystallisirt.

E. Buchner und H. Dessauer[3]) haben die Untersuchungen von Buchner[4]) über *Carbonsäuren des Phenyltrimethylens* fortgesetzt. Bezüglich der schon früher (l. c.) beschriebenen *Phenyl-*

---

[1]) JB. f. 1881, 524 ff. — [2]) Gazz. chim. ital. 22b, 510. — [3]) Ber. 1892, 1147. — [4]) JB. f. 1888, 1742 ff.

trimethylendicarbonsäure, welche als *$\Gamma\alpha$1-Phenyltrimethylen-2,3-dicarbonsäure* bezeichnet wird, ist noch nachzutragen, dafs sie weder von Brom noch von Natriumamalgam in Sodalösung angegriffen wird. Ihr *Dimethylester*, $C_{13}H_{14}O_4$, destillirt unter 20 mm Druck zwischen 200 und 214° über und krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, bei 63° schmelzenden Nadeln. Das *neutrale Silbersalz*, $C_{11}H_8O_4Ag_2$, ist ziemlich beständig. Das *saure Natriumsalz*, $C_{11}H_9O_4Na$, bildet seideglänzende, dünne Nadeln. Beim Erhitzen im Vacuum verwandelt sich die Phenyltrimethylendicarbonsäure in das, sich als gelbliches, erstarrendes Oel zeigende *Anhydrid*, $C_{11}H_8O_3$, welches bei 134° schmilzt und durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure wieder in die Säure zurückverwandelt wird. *$\Gamma\alpha$1-Phenyltrimethylen-2,2,3-tricarbonsäure-Trimethyläther*, $C_{15}H_{16}O_6$, wurde synthetisch durch achtstündiges Kochen von Malonsäure-Methyläther (26,4 g) und Natrium (9,2 g) in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, mit Dibromhydrozimmtsäure-Methyläther (64,4 g) erhalten. Derselbe siedet unter 20 mm Druck bei 209 bis 210° und krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, bei 47° schmelzenden Nadeln. Die durch Verseifen dieses Trimethylesters mit wässeriger Natronlauge erhaltene *$\Gamma\alpha$1-Phenyltrimethylen-2,2,3-tricarbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_6 . 4 H_2O$, bildet grofse, 4 Mol. Krystallwasser enthaltende Krystalle, welche an der Luft verwittern, bei 110° völlig wasserfrei werden und dann bei 188° schmelzen. Ihre Lösung in überschüssiger Soda entfärbt Kaliumpermanganat nicht und wird auch beim Kochen mit Natriumamalgam nicht angegriffen. Deren *Monokaliumsalz* hat die Formel $C_{12}H_9O_6K$. Durch Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 180 bis 200° und schliefsliche Destillation im Vacuum wird die Phenyltrimethylentricarbonsäure in die schon von Fittig und Jayne[1]) beschriebene, bei 25 mm Druck zwischen 205 bis 215° siedende *Phenylisocrotonsäure*, $C_6H_5-CH=CH-CH_2-COOH$, übergeführt, welche aus Wasser in farblosen, bei 88° schmelzenden Nadeln krystallisirt, Kaliumpermanganat in Sodalösung sofort entfärbt, durch Natriumamalgam in γ-Phenylbuttersäure und beim Behandeln mit Brom in Phenyldibrombuttersäure umgewandelt wird. Das bei 100° sich schwärzende

[1]) JB. f. 1882, 958 ff.

Silbersalz, $C_{10}H_9O_2Ag$, giebt beim Erhitzen ein Destillat, aus welchem durch Lösen in Soda und Ansäuern die ursprüngliche Säure wieder gewonnen wird. Das *Calciumsalz* derselben, $(C_{10}H_9O_2)_2Ca.3H_2O$, ebenso wie das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_9O_2)_2Ba.3H_2O$, krystallisiren beide mit 3 Mol. Krystallwasser.

F. Klingemann[1]) hat die von N. Meyer und Oelkers[2]) zuerst erhaltene und von Knoevenagel[3]) weiter untersuchte *Desylessigsäure (β-Phenyl-β-benzoylpropionsäure)* einer näheren Untersuchung unterzogen. Er fand, dafs die bei 160 bis 161° ohne Zersetzung schmelzende Desylessigsäure beim Erhitzen auf 210 bis 220° in das *Anhydrid*, $C_{16}H_{12}O_2$, übergeht, welches am besten durch Destillation der Säure im Vacuum gewonnen wird. Dieses als *Diphenylcrotolacton* zu bezeichnende Desylessigsäureanhydrid bildet aus Benzol und Petroläther krystallisirt feine, weifse, bei 151,5° schmelzende Nadeln. Bei stärkerem Erhitzen Kohlenoxyd aus dem Diphenylcrotolacton abzuspalten, gelingt nicht. Beim directen Erhitzen von Desylessigsäure mit Phenylhydrazin über 270° erhält man zwei Verbindungen, einen in Alkohol schwer löslichen Körper und eine darin ziemlich leicht lösliche Substanz. Letztere entspricht der Formel $C_{22}H_{18}N_2O$ und besitzt wahrscheinlich die Constitution eines *1-Anilido-4,5-diphenylpyrrolons*, $C_6H_5C[=C(C_6H_5)-N(NHC_6H_5), -CH_2-CO]$. Sie krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen, farblosen, bei 110° schmelzenden Täfelchen, welche sich durch schöne, blaue Fluorescenz auszeichnen und nach Messungen von Busz dem rhombischen System angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,86112:1:0,43096$. Beobachtete Formen sind: $b = \{010\}\infty\check{P}\infty$, $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $o = \{111\}P$. Die fast farblosen, glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach *b* (010) ausgebildet und stellen, da die stumpfe Polkante von *o* mit der Verticalaxe einen Winkel von nahezu 60° bildet, scheinbar hexagonale, dünne Blättchen vor. Das Prisma wurde nur an wenigen Krystallen beobachtet. Die Ebene der optischen Axen liegt in der an den

---

[1]) Ann. Chem. **269**, 131. — [2]) JB. f. 1888, 691 ff. — [3]) Daselbst, S. 696 ff.

Krystallen nicht beobachteten Basis. Die erste Mittellinie liegt parallel der Axe *a*. — Der neben der Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ entstehende, in Alkohol schwer lösliche Körper hat die Formel $(C_{22}H_{17}N_2O)_2$, ist somit als Oxydationsproduct der Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ aufzufassen. Er krystallisirt aus Eisessig in feinen, meist orangegelb gefärbten, im ganz reinen Zustande farblosen, bei 243° ohne Zersetzung schmelzenden Nädelchen und wird auch bei der Behandlung des Anilidodiphenylpyrrolons in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom erhalten. Durch Reduction mit Natrium wird jenes Anilidodiphenylpyrrolon aus amylalkoholischer Lösung in Anilin und *4,5-Diphenylpyrrolidon*, $C_6H_5CH[-CH(C_6H_5)-NH, -CH_2-CO]$, umgewandelt, welches letztere aus Alkohol in farblosen, sechsseitigen, bei 207° schmelzenden Krystallen krystallisirt. — Das Diphenylcrotolacton geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 150° in das meist grünlich oder bräunlich gefärbte, bei 188 bis 189° unter Dunkelfärbung schmelzende, Nadeln bildende *4,5-Diphenylpyrrolon*, $C_6H_5C[=C(C_6H_5)-NH, -CH_2-CO]$, über. Beim directen Erhitzen mit Anilin verwandelt sich die Desylessigsäure in das *1,4,5-Triphenylpyrrolon*, $C_6H_5C[=C(C_6H_5)-N(C_6H_5), -CH_2-CO]$, welches in weifsen, ziemlich dicken, bei 189 bis 190° schmelzenden Nadeln krystallisirt und mit dem aus Triphenylcrotolacton und Ammoniak entstehenden *3-Diphenyl-5-phenylpyrrolon* vom Schmelzpunkte 221° isomer ist. Daneben entsteht noch die wasserstoffärmere Verbindung $(C_{22}H_{16}NO_2)_2$, welche eine weifse, krystallinische, bei 300° noch nicht schmelzende Masse vorstellt.

Eug. Bamberger und B. Berlé[1]) wiesen in einer Mittheilung über *Dibenzoyldiamidoäthylen*[2]) darauf hin, dafs bei der Zersetzung des *Glyoxalins* unter der Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge aufser Ameisensäure und Dibenzoyldiamidoäthylen noch in sehr geringer Menge ein Körper entsteht, welcher auch aus dem Dibenzoyldiamidoäthylen durch kurzes Erwärmen desselben mit Eisessig gewonnen wird. Beide Ver-

---

[1]) Ber. 1892, 3653. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1153.

bindungen besitzen dieselbe procentische Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht; sie werden daher als *α*- und *β-Dibenzoyldiamidoäthylen* bezeichnet. Die nicht unerheblichen physikalischen und chemischen Unterschiede, welche beide Körper im festen Zustande zeigen, bleiben auch in ihren Lösungen bestehen. Scheidet man sie aus diesen ab, so werden sie in unverändertem Zustande, jeder mit seinen specifischen Eigenschaften, zurückerhalten. Es liegen hier also zwei stereoïsomere Dibenzoyldiamidoäthylene vor, deren Isomerieverhältnifs demjenigen der Maleïn- und Fumarsäure entspricht. Dafs in keiner der beiden Verbindungen das metamere Phenylglyoxalinbenzoat vorliegt, folgt aus der Thatsache, dafs weder der *α*- noch der *β*-Körper beim fünf Minuten andauernden Erwärmen mit alkoholischem Kali irgendwie verändert wird.

C. Paal und E. Fritzweiler[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *o-Mononitrobenzyl-m-amidobenzoësäure und ihre Derivate*. Die *o-Mononitrobenzyl-m-amidobenzoësäure*, $NO_2-C_6H_4CH_2NHC_6H_4COOH$, durch Kochen von o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und m-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in länglichen, gelben, bei 170 bis 171° schmelzenden, in Wasser und Ligroïn nicht, in Aether, Alkohol, Essigäther, Aceton und Benzol schwer, in Eisessig leicht löslichen Blättchen. Das *Kaliumsalz*, $C_{14}H_{11}N_2O_4K$, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, aus feinen, gelben Nadeln zusammengesetzte Krusten, die sich mäfsig in Alkohol, leicht in Wasser lösen und bei circa 196° unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Calcium- und Baryumchlorid amorphe, flockige, gelbe, in heifsem Wasser lösliche Niederschläge, mit Aluminium- und Zinksalzen ähnliche, aber in Wasser fast unlösliche Niederschläge. Kupferacetat giebt einen unlöslichen, hellgrünen, flockigen Niederschlag, Blei- und Silbernitrat geben ebensolche gelbe Niederschläge. Der *Aethylester*, $C_{16}H_{16}N_2O_4$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, wird in kleinen, bernsteingelben,

---

[1]) Ber. 1892, 3590.

bei 100° schmelzenden, in Alkohol und Essigäther in der Wärme leicht löslichen Krystallen erhalten. Durch vorsichtige Reduction der Nitrosäure mit Zinkstaub die o-Amidobenzyl-m-amidobenzoësäure zu gewinnen, gelang nicht. *o-Mononitrobenzylformyl-m-amidobenzoësäure*, $C_6H_4(NO_2)CH_2N(COH)C_6H_4COOH$, durch Kochen der o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure mit reiner Ameisensäure im Ueberschufs dargestellt, krystallisirt aus Essigsäure in schwach bräunlich gefärbten, harten, gezähnten, bei 195° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigäther, Aceton und Benzol schwer, in heifser Ameisensäure und Essigsäure leichter löslichen Prismen. *o-Mononitrobenzylacetyl-m-amidobenzoësäure*, $C_6H_4(NO_2)CH_2N(COCH_3)C_6H_4COOH$, durch Kochen von o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid gewonnen, bildet gelbliche, harte, bei 239° schmelzende, in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Kryställchen. Die bei der Reduction der o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure (1 Thl.) mit Zinn (1 Thl.) und Salzsäure in alkoholischer Lösung entstehende *m-2(n)-Indazylbenzoësäure*, $C_6H_4(-N-, -CH-)NC_6H_4COOH$, wird in concentrisch gruppirten, weifsen, bei 211° schmelzenden, unzersetzt sublimirenden, in Aether, Chloroform, Essigäther und Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol, Benzol und heifsen Mineralsäuren schwieriger, in Ligroïn fast nicht löslichen Nadeln erhalten. Deren *Natriumsalz*, $C_{14}H_9N_2O_2Na$, bildet weifse, verfilzte, in Wasser leicht lösliche Nädelchen. Das *Baryumsalz* ist ein weifser, in heifsem Wasser mäfsig löslicher, pulveriger Niederschlag. Das *Calciumsalz* krystallisirt in kurzen, weifsen, zu Büscheln vereinigten, in heifsem Wasser löslichen Nädelchen. Die Salze der Schwermetalle geben mit der wässerigen Lösung des Natriumsalzes amorphe, auch in heifsem Wasser unlösliche, flockige Niederschläge, und zwar sind das *Aluminium-*, *Zink-*, *Blei-* und *Silbersalz* weifs, das *Kupfersalz* hell grünblau, das *Eisenoxydsalz* chamois gefärbt. Das *Chlorhydrat* bildet kleine, weifse, hochschmelzende Nädelchen, die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden. Das *saure Sulfat* wird in radial faserigen, weifsen, bei 146 bis 148° schmelzenden Kügelchen er-

halten, die durch Wasser dissociirt werden. Der *Aethylester*, $C_{14}H_9N_2O_4C_2H_5$, welcher auch bei der Darstellung der freien Säure als Nebenproduct gebildet wird, ist in Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen, weifsen, bei 92° schmelzenden Nadeln oder in wohlausgebildeten, wasserhellen Krystallen, die sich unzersetzt verflüchtigen lassen. Aus der Formyl- und Acetyl-o-nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure wurden bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht die erwarteten m-3(n)-Dihydrochinazolylbenzoësäure und m-2-Methyl-3(n)-dihydrochinazolylbenzoësäure, sondern aus beiden Säuren in überwiegender Menge Indazylbenzoësäure erhalten. Bei der Reduction der *Formyl-o-nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure* mit Zinkstaub in ameisensaurer Lösung liefs sich ein aus Alkohol in schönen, constant bei 156 bis 157° schmelzenden, derben Nadeln krystallisirendes Product erhalten, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist. Dasselbe spaltet beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt Wasser nebst Kohlensäure ab und geht dabei in ein amorphes Product über. Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird die Indazylbenzoësäure zu *o,m-Azobenzoldicarbonsäure*, COOH $-C_6H_4-N=N-C_6H_4-COOH$, oxydirt, welche in schön rothen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten krystallisirt, unter Zersetzung bei 237° schmilzt und sich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Aether, Alkohol, Aceton und Essigäther, fast gar nicht in Benzol und Ligroïn löst. Die Alkalisalze der Azosäure sind in Wasser leicht löslich. Das *Natriumsalz* krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln. Das *Baryumsalz* bildet schöne, orangerothe Nädelchen. Zink-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalzlösungen geben mit der wässerigen Lösung des Natriumsalzes gelbe, pulverige, in Wasser kaum lösliche Niederschläge, Kupferacetat einen grasgrünen, voluminösen, beim Erhitzen sich dunkel färbenden Niederschlag. Bei der Reduction mit Zinkstaub in verdünnt-ammoniakalischer Lösung verwandelt sich die Azosäure in die *o,m-Hydrazobenzoldicarbonsäure*, $COOH-C_6H_4-NH-NH-C_6H_4-COOH$, welche aus verdünntem Alkohol in moosartig verzweigten, fast weifsen, bei 206° unter Zersetzung schmelzenden, in den meisten gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslichen

Nädelchen krystallisirt. Durch Oxydation geht sie wieder glatt in die Azosäure über. Die Alkalisalze der Hydrazosäure sind krystallinisch; das Blei- und Zinksalz ferner weifse, voluminöse Niederschläge; das Silbersalz ist äufserst unbeständig; das Kupfersalz bildet dunkelgrüne, beim Erhitzen unter Bildung von Kupferoxydul sich zersetzende Flocken. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird die Azosäure in die *o-m-Benzidindicarbonsäure*, $COOH-C_6H_3(NH_2)-C_6H_3(NH_2)COOH$, übergeführt. Dieselbe wird in weifsen, krystallinischen Flocken erhalten, die erst bei hoher Temperatur schmelzen und sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen. Die Säure ist schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, löst sich aber in Mineralsäuren und Alkalien. Ihr *Dichlorhydrat*, $C_{14}H_{12}N_2O_4 . 2 HCl$, krystallisirt in weifsen, radialfaserigen, in Wasser und Alkohol leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslichen Kugeln. Das *Kupfersalz* bildet ein in Wasser lösliches, grüngelbes Pulver.

E. Feith[1]) berichtigte Seine früheren Angaben[2]) über den *Mesitylencarbonsäure-Methyläther* dahin, dafs derselbe keine bei 139 bis 140° schmelzende Blättchen bilde, sondern ein Oel sei, welches bei 242 bis 244° (corr.) siede.

L. Balbiano und O. Severini[3]) stellten einige *Säuren aus der Pyrrazolreihe dar.* Mittelst Oxydation des aus dem von L. Claisen und L. Meyerowitz[4]) beschriebenen α-Propionylpropionaldehyd durch Behandeln mit Phenylhydrazin entstehenden 1-Phenylmethyläthylpyrrazols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielten Sie die aus Wasser in kleinen, weifsen, perlmutterglänzenden, unter Zersetzung bei 231,5° schmelzenden, in kaltem Wasser und Aether wenig, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslichen Täfelchen krystallisirende *1-Phenyldicarbopyrrazolsäure*, $C_3H(COOH)_2N_2C_6H_5$. Der durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas dargestellte *Methylester*, $C_3H(COOCH_3)_2N_2C_6H_5$, bildet schöne, glasglänzende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lös-

[1]) Ber. 1892, 503. — [2]) JB. f. 1891, 1887 f. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 195. — [4]) JB. f. 1889, 1514 ff.

liche, bei 84,5 bis 85,5° unter Zersetzung schmelzende Tafeln. Während die früher [1]) beschriebene 1-Phenyl-3,5-dicarbopyrrazolsäure mit Brom ein Bromsubstitutionsproduct liefert, wird die hier erhaltene 1-Phenyldicarbopyrrazolsäure von Brom nicht angegriffen. Des Weiteren wurde *1-Phenyldimethylpyrrazol*, $C_{11}H_{12}N_2$, nach der Angabe von L. Claisen (l. c.), durch Behandeln von trockenem, in Aether (400 bis 500 g) aufgeschlämmtem Natriumäthylat (47,2 g) mit Methyläthylaceton (50 g) und Ameisensäureäther (51,4 g), sowie Versetzen des so erhaltenen Productes nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Phenylhydrazin dargestellt. Dasselbe bildet eine hellgelbe, aromatisch riechende, bei 277 bis 278° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,0747 gegen Wasser von 0°, und giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Natron sowohl mit Kaliumdichromat, als auch mit salpetriger Säure oder Eisenchlorid eine schön rothviolette Färbung. Die salzsaure Lösung des 1-Phenyldimethylpyrrazols giebt mit Platinchlorid ein hellgelbes, krystallinisches, unter Bräunung beim Trocknen sich zersetzendes Chloroplatinat. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird das 1-Phenyldimethylpyrrazol in zwei isomere *1-Phenylmethylcarbopyrrazolsäuren*, $C_3H(CH_3, COOH)N_2C_6H_5$, übergeführt, von denen die schwerer lösliche Säure in schönen, feinen, weifsen, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in Alkohol löslichen, bei 191,5 bis 192,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Calciumsalz* dieser Säure, der Formel $2C_{22}H_{18}O_4N_4Ca . 3H_2O$, wird in kleinen Täfelchen erhalten. Die leichter lösliche *1-Phenylmethylcarbopyrrazolsäure* bildet weifse, glänzende, quadratische, unter Zersetzung bei 133,5 bis 134,5° schmelzende, in Alkohol und Aether ziemlich, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Täfelchen. Ihr *Calciumsalz*, $C_{22}H_{18}N_4O_4Ca . 2H_2O$, stellt krystallinische Schüppchen dar. Beide 1-Phenylmethylcarbopyrrazolsäuren geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine und dieselbe *1-Phenyldicarbopyrrazolsäure*, $C_{11}H_8O_4N_2$, welche aber mit der aus dem

[1]) JB. f. 1890, 944 f.

1-Phenylmethyläthylpyrrazol gewonnenen 1-Phenyldicarbopyrrazolsäure nicht identisch ist. Die hier erhaltene 1-*Phenyldicarbopyrrazolsäure* krystallisirt aus Wasser in weifsen, perlmutterglänzenden, in kaltem Wasser fast nicht, in Aether nur sehr wenig, in Alkohol und heifsem Wasser sehr leicht löslichen, bei 200,5° unter Gasentwickelung und Zersetzung schmelzenden Täfelchen. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellte *Methylester*, $C_{13}H_{12}N_2O_4$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange, weifse, seideglänzende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether lösliche, ohne Zersetzung bei 74,5 bis 75,5° schmelzende Nadeln.

G. B. Negri[1]) hat einige *Producte der Wechselwirkung zwischen Pyrrylmethylketon und Oxaläther krystallographisch untersucht.* Nach Ihm krystallisirt die *α-Diphenyl-β-pyrroylpropionsäure* monoklin; das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 2,2456:1:1,9855$, der Winkel $\beta = 74^{0}32'$. Der *Anilpyrroylpyruvinsäure-Aethyläther*, $C_4H_4NCOCH_2C(NC_6H_5)COOC_2H_5$, krystallisirt ebenfalls monoklin. Dessen Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,9081:?:1$; der Winkel $\beta = 84^{0}3'$. Die *Anilpyrroylpyruvinsäure*, $C_4H_4NCOCH_2C(NC_6H_5)COOH$, krystallisirt triklin. Sie zeigt das Axenverhältnifs $a:b:c = 0,82695:1:1,32505$; die Winkel $bc = 68^{0}55,5'$, $ac = 84^{0}28'$, $ab = 112^{0}56'$. Der bei 52° schmelzende *Phenylisoazoläther* krystallisirt monoklin und hat das Axenverhältnifs $a:b:c = 0,89624:1:0,31755$; der Winkel β ist $= 51^{0}15'$. Die *1-Phenyl-3-pyrryl-5-carbopyrazolsäure* endlich krystallisirt ebenfalls monoklin. Ihr Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1,3689:1:1,4986$; der Winkel $\beta = 69^{0}8,5'$.

R. Přibram und C. Glücksmann[2]) erforschten in einer Untersuchung über das *Verhalten von Thiocarbonaten zu Phenolen* zunächst die Einwirkung von Kaliumthiocarbonat auf *Resorcin*. Die Darstellung des hier zur Verwendung kommenden *Kaliumthiocarbonats* geschah folgendermafsen: Eine Lösung von 100 g Aetzkali in 300 g Wasser wurde unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff gesättigt, filtrirt, in das Filtrat langsam 100 g Aetz-

[1]) Chem. Centr. 1892a, 377. — [2]) Monatsh. Chem. 13, 623.

kali eingetragen, wieder filtrirt und die filtrirte Flüssigkeit mit soviel Wasser verdünnt, dafs ihr Gewicht mindestens 400 g betrug. Die auf 40° abgekühlte Kaliumsulfidlösung wurde mit 130 g Schwefelkohlenstoff, sodann mit 500 ccm circa 95 procentigem Alkohol versetzt und durchgeschüttelt. Das entstandene Kaliumthiocarbonat scheidet sich dabei als zähe, rothe Flüssigkeit ab, welche mittelst Scheidetrichter getrennt und direct verwendet wurde. Durch 12 stündiges Erhitzen von Resorcin (20 g) mit Kaliumthiocarbonat (40 g) in einer Druckflasche im Wasserbade und ferner durch mehrstündiges Kochen von Resorcin mit der doppelten Menge Kaliumthiocarbonat am Rückflufskühler, sowie Zersetzen des so erhaltenen Kaliumsalzes der gebildeten Thiocarbonsäure mit Schwefelsäure erhielten Sie *Resorcindithiocarbonsäure*, $C_7H_6O_2S_2$, in kleinen, schon unter 150° zusammensinternden und bei 150 bis 155° unter gleichzeitiger Schwärzung und Entwickelung von Gasblasen schmelzenden Krystallen. Die Resorcindithiocarbonsäure reagirt in wässeriger Lösung mit Nitroprussidnatrium nicht; auf Zusatz von Kalilauge färbt sich die Lösung roth; die den Thiocarbonaten eigene dunkelviolette Färbung wurde nicht beobachtet. Gegenüber dem Marmet'schen Reagens [1]) verhält sich die Thiosäure wie die Thiocarbonate. Beim Erhitzen der Resorcindithiocarbonsäure (1 Thl.) mit der vierfachen Menge Aetzkali und Wasser (2 Thle.) erhielten die Obigen, ebenso wie Lippmann und Fleifsner [2]), bei der Entschwefelung ihrer mittelst Xanthogenat gewonnenen Säure, hauptsächlich m-Dioxybenzoësäure 1:2:4. Eine Dioxydicarbonsäure konnte bei der Untersuchung des entschwefelten Productes nicht nachgewiesen werden, wohl aber deutete der Schmelzpunkt (158 bis 160°) des einen aufgefundenen Nebenproductes auf die Gegenwart einer Dioxybenzoësäure 1:2:6 hin, die aber nur in sehr geringer Menge entstanden war. Schliefslich wiesen die Ersteren noch

---

[1]) Marmet empfiehlt eine bis zur Farblosigkeit verdünnte ammoniakalische Nickellösung zum Nachweis der Thiocarbonate, von denen sich minimale Mengen an der auftretenden johannisbeerrothen Färbung (teinte groseille) erkennen lassen. — [2]) JB. f. 1888, 2026 ff.

darauf hin, dafs das Kaliumthiocarbonat wie mit Recorcin, so auch mit einwerthigen Phenolen reagirt.

P. Cazeneuve[1]) berichtete über die *Umwandlung der Gallussäure in Pyrogallol* und den *Schmelzpunkt* des letzteren. Er fand, dafs, wenn man Gallussäure mit dem doppelten Gewicht Anilin vermischt, das anfangs flüssige Gemisch wahrscheinlich unter Bildung eines Anilingallats, unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung, erstarrt. Wird die Masse erhitzt, so beginnt gegen 120° Kohlensäureentwickelung, welche so lange anhält, bis die Siedetemperatur des Anilins (180°) erreicht ist. Nach der Beendigung der Kohlensäureentwickelung erhält man beim Abkühlen der Masse das *Anilin-Pyrogallat*, $C_6H_3(OH_3)_3 . C_6H_5NH_2$, in langen, bei 55 bis 56° schmelzenden Nadeln. Dasselbe ist sehr unbeständig, verliert schon beim Liegen an der Luft und ebenso beim Behandeln mit Benzol oder Toluol das Anilin, wonach völlig reines Pyrogallol zurückbleibt. Der Obige fand, dafs die meisten flüssigen, *aromatischen Amine* die Umwandlung der Gallussäure ebenso bewirken wie das Anilin. Orthotoluidin, die Xylidine, das Monomethylanilin und ebenso Chinolin bewirken, mit Gallussäure im Verhältnifs von 2 zu 1 gemischt, die Kohlensäureabspaltung bei Temperaturen zwischen 120 und 150°. Auch Pyridin bewirkt im geschlossenen Rohre bei 130° die gleiche Gasabspaltung. Die Pyrogallate des Orthotoluidins und Chinolins wurden im krystallisirten Zustande erhalten. Der Mechanismus dieser Zersetzung beruht ohne Zweifel auf der Bildung der Gallate dieser aromatischen Amine. Die genannten Basen mischen sich in dem angegebenen Verhältnisse unter Temperaturerhöhung mit Gallussäure und geben mit ihr feste Producte. Wahrscheinlich spielen in diesen Verbindungen die Phenolhydroxyle eine Rolle. Diese Gallate sind unbeständiger als die Gallussäure selbst. Die letztere zersetzt sich nicht beim Erhitzen, selbst auf 200 bis 210°. Auch das Dimethylanilin verbindet sich als sehr schwache Base nicht mit Gallussäure und bewirkt deshalb ebensowenig Kohlensäureabspaltung. — Hieran anschliefsend fand Der-

[1]) Compt. rend. **114**, 1485; Bull. soc. chim. [3] 7, 549.

selbe, dafs der Schmelzpunkt des vermittelst Anilin erhaltenen, aus Toluol umkrystallisirten *Pyrogallols* bei 132° (uncorr.) und nicht, wie sonst angegeben wird, bei 115° liegt. — Im Anschlufs hieran wies P. Cazeneuve[1]) in einer Untersuchung über die *Unbeständigkeit der Carboxylgruppe in den Phenolsäuren* darauf hin, dafs ebenso, wie die Gallussäure sich bei einer relativ niedrigen Temperatur in Gegenwart von Anilin oder einiger anderer aromatischen Amine in Pyrogallol umwandelt, unter analogen Bedingungen alle Phenolsäuren eine gleiche Umwandlung unter Verlust von Kohlensäure zu erleiden scheinen. Die Temperatur, bei welcher diese Umwandlung erfolgt, ist verschieden, aber stets eine niedrigere, als sonst zur Zersetzung der betreffenden Säuren erforderlich ist. Während *Gallussäure* sich, wie oben erwähnt, schon bei 115° bei Gegenwart von Anilin zersetzt, wird die *Protocatechusäure* bei 180° in Gegenwart von Anilin zu Brenzcatechin umgewandelt und die *Salicylsäure* durch Erhitzen mit Anilin auf 220° zersetzt. Dagegen gelingt die Zersetzung der *Benzoësäure* vermittelst Anilin auf keine Weise. Hiernach wächst also die Unbeständigkeit der mit dem Benzolkern verbundenen Carboxylgruppe mit der Anzahl der im Molekül enthaltenen Phenolhydroxyle. Des Weiteren fand Derselbe, dafs, während eine Substitution von Halogen im Kerne der Carboxylgruppe der aromatischen Säuren ihre Beständigkeit nicht nimmt, indem die Tribrombenzoësäuren bei Gegenwart von Anilin ebenso beständig sind wie die Benzoësäure, dem gegenüber die *Dibromsalicylsäure* bei Gegenwart von Anilin leichter Kohlensäure abspaltet wie die Salicylsäure, nämlich schon bei 180°. Unter gleichen Bedingungen zersetzt sich die *Dichlorsalicylsäure* gegen 200°. Die *Orsellinsäure (Methyldioxybenzoësäure)* ist ebenfalls unbeständiger als die Protocatechusäure. Sie verliert in Gegenwart von Anilin schon bei 110° Kohlensäure und geht dabei in Orcin über; ferner spaltet *Dibromgallussäure* in Gegenwart von Anilin schon bei 80° Kohlensäure ab. Hiernach scheint die Unbeständigkeit der Carboxylgruppe in den Phenolsäuren auch mit der Anzahl

---

[1]) Compt. rend. 115, 182.

der Halogen- oder Alkylsubstituenten im Benzolkern zuzunehmen. — Schliefslich wies Cazeneuve nach, dafs die *o-Oxybenzoësäure* (Salicylsäure) beim Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohre schneller zersetzt wird als die *p-Oxybenzoësäure*, und diese wieder schneller als die *m-Oxybenzoësäure*, wonach die Phenolhydroxyle in den Phenolsäuren gemäfs ihrer Stellung einen veränderlichen Einflufs auf die Beständigkeit der Carboxylgruppe auszuüben scheinen.

A. Biétrix[1]) stellte *Dibromgallussäure und Salze derselben* dar. Er erhielt die *Dibromgallussäure*, $C_6Br_2(OH)_3COOH$, durch Behandeln von Gallussäure mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in weifsen oder schwach gelblich gefärbten, in kaltem Wasser wenig, in heifsem, ferner Alkohol und Aether sehr leicht löslichen, gegen 139° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Durch Alkalien wird sie roth, ihre ätherische Lösung durch Barytwasser indigoblau gefärbt, welche Färbung auf Zusatz von Wasser in Roth übergeht. 1000 Thle. hiervon lösen bei 15° 124 Thle., bei 100° 2000 Thle. Dibromgallussäure. Die dibromgallussauren Salze sind meist weifse, sehr leicht veränderliche Körper, welche sich in der Hitze leicht zersetzen und gegen 180° schmelzen. Das *Ammoniumsalz*, $C_6Br_2(OH)_3COONH_4$, durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung der Dibromgallussäure oder durch Mischen der absolut alkoholischen Lösungen von genannter Säure und Ammoniumacetat dargestellt, ist ein weifser, in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform nicht, in Wasser sehr leicht löslicher, bei 175° unter Zersetzung schmelzender Körper, welcher durch Alkalien roth gefärbt wird. Das *Natriumsalz*, $C_6Br_2(OH)_3COONa$, entsteht beim Mischen von Dibromgallussäure und Natriumacetat in wässeriger Lösung; es stellt einen weifsen, in Aether, Chloroform und Benzol nicht, in Wasser und Alkohol löslichen, bei 185° unter Zersetzung schmelzenden Körper vor. Das analog dargestellte *Zinksalz*, $[C_6Br_2(OH)_3COO]_2Zn$, bildet eine krystallinische,

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 411.

weiſse, in Wasser lösliche, in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlösliche, unter Zersetzung bei 189° schmelzende Verbindung. Das *Bleisalz*, $[C_6Br_2(OH)_3COO]_2Pb_2$, wird als grauweiſser, unlöslicher, in der Hitze sich leicht zersetzender Niederschlag erhalten; es zersetzt sich gegen 160° unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. Das *Baryumsalz*, $[C_6Br_2(OH)_3COO]_2Ba$, schmilzt zwischen 195 und 200°, ist löslich in Wasser, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Das durch Mischen der alkoholischen Lösungen von Chinin und Dibromgallussäure gewonnene *Chininsalz*, $C_6Br_2(OH)_3COOH.C_{20}H_{24}N_2O_2$, stellt einen sehr leichten, gelblich weiſsen, in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether und Chloroform nicht löslichen, bei 182 bis 183° unter Zersetzung schmelzenden Körper vor. Das durch Behandeln von Dibromgallussäure mit Strychninacetat in alkoholischer Lösung erhaltene *Strychninsalz*, $C_6Br_2(OH)_3COOH.C_{21}H_{22}N_2O_2$, ist ein weiſser, in Benzol und Aether unlöslicher, in Alkohol und Wasser löslicher, unter Zersetzung bei 190° schmelzender Körper.

Derselbe [1]) stellte einige *Ester der Gallussäure und der Dibromgallussäure* dar. Der *Dibromgallussäure-Aethyläther*, $C_6Br_2(OH)_3COOC_2H_5.H_2O$, durch Behandeln des durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung von Gallussäure erhaltenen Gallussäure-Aethyläthers mit Brom dargestellt, krystallisirt aus Wasser in feinen, durchsichtigen, bei 137° schmelzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in kaltem Wasser nicht, in heiſsem, ferner Chloroform, Alkohol und Aether sehr leicht löslichen Nadeln. Mit Ammoniak, den Alkalicarbonaten und Eisenchlorid giebt er die gleichen Reactionen wie die Dibromgallussäure. Mit Bleisubacetat liefert er einen gelblichweiſsen Niederschlag. Der *Gallussäure-Methyläther*, $C_6H_2(OH)_3COOCH_3.3H_2O$, wurde durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Gallussäure mit Salzsäuregas in durchsichtigen, 3 Mol. Krystallwasser enthaltenden, bei 102° erweichenden und bei 112° schmelzenden, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether leicht,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 623.

in kaltem Wasser und Chloroform nicht löslichen Nadeln erhalten. Mit Eisenchlorid giebt er eine schwärzlich grüne Färbung. Durch Alkalien wird der Gallussäure-Methyläther roth gefärbt, mit Barytwasser giebt seine ätherische Lösung einen blauen, in Grün übergehenden, in Wasser löslichen Niederschlag. Alkalicarbonate färben die Lösung des Gallussäure-Methyläthers gelb, aus welcher Lösung nach einiger Zeit ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Der durch Behandeln dieses Methylesters mittelst Brom erhaltene *Dibromgallussäure-Methyläther*, $C_6Br_2(OH)_3COOCH_3 . H_2O$, bildet seideglänzende, feine, durchsichtige, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende, bei 139° schmelzende, in Alkohol und Aether in der Kälte, in Wasser, Chloroform und Benzol in der Hitze lösliche Nadeln.

H. Schiff [1]) hat Seine Untersuchungen [2]) über das *Anilid der Gallussäure* fortgesetzt und dasselbe auf folgende Weise in reinem Zustande erhalten: Gemäfs der von Ihm [3]) beschriebenen Darstellung von reinem und gewässertem Anilinsulfit wurden 20 g Anilin mit 150 ccm Wasser übergossen, mit schwefliger Säure bis zur Sättigung behandelt, ihr 25 g Gerbsäure zugegeben, die Mischung dann in dem von Ihm [4]) beschriebenen Digestor 12 Stunden lang auf 90 bis 120° erhitzt und das entstandene Gallanilid aus schweflige Säure enthaltendem Wasser umkrystallisirt. Das so gewonnene *Gallanilid*, $C_6H_2(OH)_3CONHC_6H_5 . H_2O$, krystallisirt in grofsen, glänzenden, farblosen Blättern oder in Aggregaten platter Nadeln, schmilzt bei 207° und ist in kaltem Wasser kaum, in heifsem dagegen ziemlich, in Alkohol und Essigsäure reichlich löslich. Mit Alkalien giebt es die rothe Färbung anderer Gallussäurederivate, mit Eisenchlorid eine blaugrüne, bei stärkerer Verdünnung mit Wasser eine violette Färbung. Durch Verdunsten einer Lösung von wasserfreiem Gallanilid in Essigsäureanhydrid bei mittlerer Temperatur erhält man das in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirende und bei 101 bis 102° schmelzende *Triacetylgallanilid*, $C_6H_2(OC_2H_3O)_3CONHC_6H_5$. Bezüglich

---

[1]) Ann. Chem. 272, 234. — [2]) JB. f. 1882, 916; f. 1885, 1479 f. — [3]) JB. f. 1866, 439 ff. — [4]) Chemikerzeit. 1890, 1407.

der von Cazeneuve[1]) unentschieden gelassenen Frage, ob sich beim Erwärmen von Gallussäure mit der doppelten Menge Anilin auf 120 bis 180° Anilingallat bilde, fand Schiff, dafs sich dieses Salz in der That dabei bildet, sich aber oberhalb 120° wieder zersetzt. Dieses *Anilingallat*, $C_7H_6O_5 . NH_2C_6H_5$, bildet sich auch neben Gallanilid beim Behandeln von Digallussäure mit Anilin nach der Gleichung $(C_7H_5O_4)_2O + 2C_6H_5NH_2 = C_7H_5O_4(NHC_6H_5) + C_7H_6O_5 . NH_2C_6H_5$ und wird durch Lösen von Gallussäure (10 Thln.) und Anilin (6 Thln.) in heifsem Wasser (200 Thln.) in gelblich gefärbten Krystallen erhalten, welche im völlig reinen Zustande wohl farblos sind und bei 168° unter Zerfall in die beiden Componenten schmelzen. Beim Kochen des Anilingallats in wässeriger Lösung entweicht langsam Anilin. Ueber 170° erhitztes Anilingallat bildet nur noch eine Lösung von Gallussäure in Anilin und in dieser Form findet leicht Abscheidung von Kohlensäure neben Bildung von Pyrogallol statt. Da bei dieser Temperatur das Anilingallat dissociirt ist und die Kohlensäureabspaltung stattfindet, ehe beide Componenten wieder auf einander einwirken können, so erklärt es sich, weshalb beim Schmelzen von Gallussäure mit Anilin kein Gallanilid erhalten wird.

H. Schiffer[2]) stellte in der Absicht, hochwerthige Phenole (Tetra- und Pentaoxybenzol) zu gewinnen, einige *Derivate der Gallussäure und des Pyrogallols* dar. Er erhielt *Dibromgallussäure-Triäthyläther*, $C_6Br_2(OC_2H_5)_3COOH$, durch Einwirkung von Brom (2 Mol.) auf Gallussäure-Triäthyläther in kochender Schwefelkohlenstofflösung als durchsichtige Prismen, welche aus Benzol krystallisirt 1 Mol. Krystallbenzol enthalten und dasselbe bei 50° rasch, an der Luft langsam verlieren. Der benzolfreie Körper schmilzt bei 107° und ist in kaltem Benzol schwer, in heifsem jedoch, sowie Alkohol leicht löslich. Der Dibromgallussäure-Triäthyläther löst sich selbst in heifsem, concentrirtem Alkali auf, tauscht also das Brom nicht gegen Wasserreste aus; auch von Silberoxyd wird er nicht angegriffen, beim Schmelzen mit Kali wird er aber vollständig zersetzt, so dafs es nicht ge-

---

[1]) Siehe diesen JB., S. 2000 f. — [2]) Ber. 1892, 721.

lang, von ihm aus Derivate des Pentaoxybenzols zu erhalten. Durch Eintragen von Triäthylgallussäure (5 g) unter Kühlung in ein Gemisch aus Salpetersäure (10 g) vom spec. Gewicht 1,48 und etwa dem dreifachen Volum Eisessig wurde dieselbe unter Abspaltung von Kohlensäure zu *Mononitropyrogallol-Triäthyläther*, $C_6H_2(OC_2H_5)_3NO_2$, nitrirt, welcher in langen, seideglänzenden, gelblichen, bei 74° schmelzenden Nadeln krystallisirt und sich als identisch erwies mit dem von Benedikt und Weselsky[1]) durch Nitrirung von Triäthylpyrogallol in Eisessiglösung erhaltenen Körper, welcher von Jenen als ein Dinitroderivat aufgefafst war, in Wirklichkeit aber nur der Mononitrokörper ist. Jenes: das *Dinitrotriäthylpyrogallol*, $C_6H(OC_2H_5)_3(NO_2)_2$, entsteht beim Nitriren des Mononitrokörpers mit unverdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48; es krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen, bei 93° schmelzenden Nädelchen. Es ist identisch mit dem angeblichen Trinitroderivat von Benedikt und Weselsky (l. c.). *Monoamidotriäthylpyrogallol*, $C_6H_2(OC_2H_5)_{3[1,2,3]}NH_{2[6]}$, durch Reduction des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure gewonnen, bildet weifse, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche, bei 104° schmelzende Nädelchen. Sein Chlorhydrat und Sulfat krystallisiren gut, das Platindoppelsalz wird in kleinen Kryställchen erhalten. Durch Behandeln in stark schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit wird das Amidotriäthylpyrogallol in *Oxytriäthylpyrogallol (Tetraoxybenzoltriäthyläther)*, $C_6H_2(OC_2H_5)_{3[1,2,3]}OH_{[6]}$, übergeführt, welches in kleinen, bei 105° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslichen Nadeln erhalten, sowie aus alkalischer Lösung unverändert wieder ausgefällt wird. Die hier beschriebenen Derivate des Triäthylpyrogallols verhalten sich ganz analog den von W. Will[2]) beschriebenen Trimethylpyrogallolderivaten, nur ist zu erwähnen, dafs, während das Trimethylpyrogallol bei der Nitrirung neben dem Nitrokörper stets erhebliche Mengen von Dimethoxychinon liefert, der Triäthylester sich nitrirt, ohne eine Spur von Diäthoxychinon zu bilden. Auch der Gallussäure-Tri-

[1]) JB. f. 1881, 558 f. — [2]) JB. f. 1888, 1456 ff.

methyläther verhält sich nicht wie der Pyrogallol-Trimethyläther, denn auch hier entsteht bei der Nitrirung mit Eisessig-Salpetersäure nur Mononitrotrimethylpyrogallol und bei derjenigen mit concentrirter Salpetersäure nur das Dinitroderivat, aber kein Chinon. Aus dem Oxytriäthylpyrogallol das Oxypyrogallol (asymmetrisches Tetraoxybenzol) zu erhalten, gelang nicht. Schliefslich wurden noch Nitro- und Amidogallussäure-Triäthylester dargestellt. Der *Mononitrogallussäure-Triäthyläther*, $C_6H[\equiv(OC_2H_5)_3, -NO_2, -COOH]$, wurde analog dem Mononitropyrogallol-Trimethyläther durch Nitriren des Triäthylgallussäure-Aethyläthers mit Salpetersäure in Eisessiglösung dargestellt, sowie in feinen, gelblichen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslichen, bei 104° schmelzenden Nadeln erhalten. Durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure wird er in obiges bei 93° schmelzendes Dinitrotriäthylpyrogallol übergeführt, sowie durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in den *Monoamidogallussäure-Triäthyläther*, $C_6H[\equiv(OC_2H_5)_3, -NH_2, COOH]$, umgewandelt, welcher nur im krystallinischen Zustande erhalten wird, bei 111° schmilzt, in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser und verdünnter Essigsäure wenig löslich ist, aber von Alkalien und Mineralsäuren leicht aufgenommen wird.

W. Adolphi[1]) hat die zuerst von Fridolin[2]) beschriebene Gerbsäure der Myrobalanen, der Steinfrüchte von Terminalia chebula, die *Chebulinsäure*, einer weiteren Untersuchung unterzogen. Die Darstellung der Säure wurde dahin abgeändert, dafs die gepulverten Steinfrüchte der genannten Pflanze 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit der dreifachen Menge Alkohol von 90 Proc. macerirt, dann ausgeprefst und filtrirt wurden. Der Alkohol wurde im Vacuum abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Kochsalz versetzt, filtrirt, und das hier erhaltene Filtrat mit Essigäther extrahirt. Nachdem der letztere abdestillirt war, wurde der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung der Gallussäure mit Aether extrahirt und nun die Chebulinsäure aus der wässerigen Lösung auskrystallisirt. Die so erhaltene *Chebulinsäure*, $C_{28}H_{24}O_{19} . H_2O$, ist

[1]) Arch. Pharm. 230, 684. — [2]) JB. f. 1884, 1443 f.

eine der Gallussäure und ihren Abkömmlingen nahestehende aromatische Oxysäure, welche in ihren Reactionen zwischen der Gallussäure und dem Tannin steht. Sie besitzt einen süfsen Geschmack, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 100° verliert, in weifsen, rhombischen Prismen und löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, sowie sehr schwer in kaltem Wasser. In siedendem Wasser löst sie sich leicht, scheidet sich aber bei 70° schon wieder aus. Mit Eisenchlorid giebt sie, ebenso wie die Gallussäure und das Tannin, eine schwarzblaue Färbung; sie fällt Leim- und Cinchoninsulfatlösung, giebt aber zum Unterschied von der Gallussäure mit Cyankaliumlösung keine rothe Färbung. Vanadinsaures Ammonium färbt eine warme, wässerige Lösung der Säure olivengrün, welche Färbung auf Zusatz von Schwefelsäure intensiv grasgrün wird. Mit Barytwasser giebt Chebulinsäure eine malachitgrüne, mit Gallussäure eine hellblaue Fällung. Gold- und Silbersalze werden ferner durch dieselbe reducirt. Beim vorsichtigen Erhitzen der Chebulinsäure sublimirt Pyrogallol. Der neue Körper löst sich in 1479 Thln. Wasser, 110 Thln. Aether, 26 Thln. Essigäther und 5 Thln. Alkohol von 50 Proc. Bis auf 200° läfst sich die Chebulinsäure unverändert erhitzen, beim höheren Erhitzen verkohlt sie alsbald, dafs ein genauer Schmelzpunkt nicht gefunden wurde. In alkoholischer Lösung ist die Verbindung optisch activ, sie dreht die Polarisationsebene nach rechts. Von Salzen der neuen Säure wurden das Baryum- und Zinksalz untersucht. Das *Baryumsalz*, $(C_{28}H_{13}O_{19})_2Ba$, bildet einen amorphen, im feuchten Zustande weifsen, im trockenen Zustande hellgrünen Niederschlag, das *Zinksalz*, $(C_{28}H_{23}O_{19})_2Zn . ZnO$, einen amorphen, hellgrauen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Hiernach scheint die Chebulinsäure mit den Erdalkalien neutrale, mit den Schwermetallen basische Salze zu bilden. Auch mit Alkaloïden, z. B. mit Morphin, Strychnin, Brucin, Atropin, Chinin, Cinchonin, verbindet sich die Chebulinsäure. Das *Cinchoninsalz*, $C_{19}H_{12}N_2O(C_{28}H_{24}O_{19})_2$, stellt ein amorphes, blafsgelbliches Pulver vor. Mit Benzoylchlorid vereinigt sich die Chebulinsäure wahrscheinlich zu einer *Tetrabenzoylchebulinsäure*, $C_{28}H_{20}(C_7H_5O)_4O_{19}$, welche ein gelbliches,

amorphes, bei 88,5° schmelzendes, in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether wenig, in Petroläther und Wasser gar nicht lösliches Pulver darbietet. Beim Erhitzen mit 25 Thln. frisch bereitetem E. Fischer'schem *Reagens*[1]) (2 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 3 g Natriumacetat in 25 ccm Wasser gelöst) giebt die *Chebulinsäure* eine ein ziegelrothes Pulver zeigende *Phenylhydrazinverbindung*, welche letztere sich in Wasser mit schwach saurer Reaction löst, in Alkohol leicht, in Aether weniger leicht löslich ist, bei 142° (uncorr.) schmilzt, mit Eisenchlorid eine schwarzblaue, in sehr verdünnter Lösung eine grüne Färbung giebt, und mit Natronlauge eine anfangs grüne Färbung zeigt, welche sehr schnell in Himbeerroth und dann in Braunroth übergeht. Durch Salzsäure wird die Chebulinsäure in alkoholischer Lösung in Gallussäure und eine der Gerbsäure ähnliche Verbindung gespalten, welche keinen Ester bildet. Durch Hydrolyse auch diese Gerbsäure, also die Chebulinsäure, vollständig in Gallussäure umzuwandeln, gelang nicht. Die besten Resultate (ca. 70 Proc. Gallussäure) wurden beim Kochen der Chebulinsäure mit 20 procentiger Schwefelsäure erhalten.

C. A. Bischoff und A. Hausdörfer[2]) berichteten über *Derivate der Naphtalidoëssigsäure.* Der durch Erhitzen von Monochloressigäther (50 g) mit α-Naphtylamin (99 g) und calcinirter Soda (45 g) dargestellte *α-Naphtalidoëssigsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_7NHCH_2COOC_2H_5$, konnte nicht in fester Form erhalten werden; er siedet unter 5 mm Druck bei 244° und stellt ein in Wasser unlösliches, mit Alkohol, Aether, Benzol mischbares, gelblich gefärbtes Oel vor. Bei der Verseifung geht er in α-Naphtylglycin[3]) über. Beim Erhitzen des α-Naphtylglycins mit Essigsäureanhydrid entsteht der Hauptsache nach *Acetyl-α-naphtylglycin*, $C_{10}H_7N(CH_3CO)CH_2COOH$, welches auch beim Behandeln von α-Naphtylglycin mit Acetylchlorid erhalten wird, sowie grofse, farblose, aus Pyramiden bestehende, bei 156° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Ligroïn und verdünnten Mineral-

[1]) Zur Darstellung von *Hydrazinverbindungen.* — [2]) Ber. 1892, 2290. — [3]) JB. f. 1889, 1069 ff.; f. 1890, 1930 f.

säuren in der Kälte schwer, in heifsem Wasser und Alkohol, warmem Eisessig, kaltem Aceton, Chloroform, ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht lösliche Krystallaggregate bildet. Das in geringer Menge daneben entstehende *α-Dinaphtyl-α,γ-diacipiperazin*[1], $C_{10}H_7N(-CH_2-CO-, -CO-CH_2-)NC_{10}H_7$, welches in Blättchen krystallisirt, bei 275° schmilzt und in Eisessig, Alkohol, Benzol, Xylol und Aceton in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich ist, wird durch alkoholisches Kali in die, ein weifses, bei 180° schmelzendes, in kaltem Wasser und Ligroïn sehr schwer, in Alkohol, Benzol und Chloroform in der Kälte schwer, in der Hitze leicht, in kaltem Aether und Aceton leicht lösliches Pulver vorstellende *α-Naphtylglycin-α-naphtalidoëssigsäure*, $C_{10}H_7NHCH_2CON(C_{10}H_7)CH_2COOH$, gespalten. — Beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur verwandelt das α-Naphtylglycin sich in das bei 273° schmelzende *Anhydrid*, $C_{24}H_{20}N_2O_3$. Durch Erhitzen molekularer Mengen von α-Naphtylglycin mit α-Naphtylamin auf etwas über 200° wurde in feinen, bei 160° schmelzenden, in kaltem Aether und Ligroïn nicht, in kaltem Alkohol, heifsem Aether, kaltem Benzol, kaltem Eisessig, heifsem Ligroïn schwer, in heifsem Eisessig, kaltem und heifsem Chloroform wie Aceton, heifsem Benzol und Alkohol leicht löslichen Nädelchen krystallisirendes *α-Naphtylglycinnaphtalid*, $C_{10}H_7NHCH_2CONHC_{10}H_7$, gewonnen, welches beim Behandeln mit Natriumamylat und Monochloressigäther in *α-Naphtyl-α,γ-diacipiperazin*, $C_{10}H_7N(-CH_2-CO-, -CO-CH_2-)NC_{10}H_7$, übergeht, das mit obigem aus α-Naphtylglycin und Essigsäureanhydrid gewonnenem Piperazin identisch ist; in feinen, weifsen, bei 276° schmelzenden, in Aether und Ligroïn nicht, in kaltem Alkohol und Benzol schwer, in heifsem Alkohol und Benzol, in kaltem und heifsem Aceton, Chloroform und Eisessig leicht löslichen Nadeln. Durch alkoholisches Kali wird dasselbe in α-Naphtylglycin und α-Naphtylglycin-α-naphtalidoëssigsäure gespalten. — Der analog der α-Verbindung dargestellte *β-Naphtalidoëssigsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_7NHCH_2COOC_2H_5$, krystallisirt in langen, bei 88° schmelzenden Nadeln und wird durch

---

[1]) JB. f. 1890, 1033.

alkoholisches Kali zu dem schon früher beschriebenen, bei 136° schmelzenden β-Naphtylglycin [1]) verseift. Das letztere ferner geht beim langsamen Erhitzen in das β-Naphtyl-α,γ-diacipiperazin über, welches beim Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat wieder β-Naphtylglycin liefert. Beim Behandeln dieses *β-Naphtyl-α,γ-diacipiperazins* [2]) in Eisessiglösung mit Kaliumnitrat fällt ein nicht näher untersuchter Körper von der Formel $C_{24}H_{18}N_2O_2$ in goldglänzenden Blättchen aus, die erst oberhalb 360° schmelzen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (12 g) auf 150° liefert das β-Naphtylglycin (10 g) in Nadeln krystallisirendes *Acet-β-naphtylglycin*, $C_{10}H_7N(COCH_3)CH_2COOH$, welches bei 172° schmilzt und in Wasser, verdünnter Salzsäure wie Schwefelsäure in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze schwer löslich, ebenso in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig und concentrirten Mineralsäuren leicht löslich ist.

C. A. Bischoff und N. Mintz [3]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Derivate der α- und β-Naphtalidoïsobuttersäure, sowie über das Phenyl- und para-Tolyl-β-alanin.* Den *α-Naphtalidoïsobuttersäure-Aethyläther*, $C_{10}H_7NHC_3H_6COOC_2H_5$, erhielten Sie durch Erhitzen von α-Bromisobuttersäureäther (100 g) mit α-Naphtylamin (73,3 g) und calcinirter Soda (27,2 g) auf circa 200°. Derselbe siedet unter 15 mm Druck zwischen 200 und 220°, krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, anscheinend rhombischen, bei 76,5° schmelzenden, in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn etwas weniger, in kaltem Wasser fast nicht löslichen Tafeln und geht beim Verseifen in *α-Naphtalidoïsobuttersäure*, $C_{10}H_7NHC_3H_6COOH$, über, welche aber besser durch Erhitzen von α-Bromisobuttersäure (50 g) mit α-Naphtylamin (80 g) und Wasser gewonnen wird. Dieselbe bildet durchsichtige, flache, unsymmetrische, sechsseitige, bei 146° schmelzende, in Wasser und Ligroïn fast nicht, in Mineralsäuren, Alkalien und den übrigen Lösungsmitteln leicht lösliche Tafeln. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Magnesiumchlorid keine, mit Calcium-, Strontium-, Baryumchlorid, Kobalt-, Nickel-,

[1]) JB. f. 1890, 1033. — [2]) Daselbst. — [3]) Ber. 1892, 2345.

Mangan-, Zink-, Cadmium-, Mercuri- und Kupfersalzlösungen in viel Wasser lösliche Fällungen. Das Blei- und Mercurosalz ist schwer löslich. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim raschen Erhitzen lieferte die Säure α-Naphtylamin und einen nicht näher untersuchten, bei ungefähr 107° schmelzenden, lactonartigen Körper; sie kann demnach als *α-Naphtyl-β-amido-isobuttersäure*, $C_{10}H_{2}NH-CH_{2}CH(CH_{3})COOH$, angesehen werden. Beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verwandelt die α-Naphtalidoïsobuttersäure sich in die durchsichtige, schiefwinklige, farblose, bei 246° schmelzende, in der Kälte in den üblichen Lösungsmitteln fast nicht, aber in heifsem Alkohol und Chloroform leicht, in heifsem Benzol, Aceton und Aether weniger, in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Wasser nicht, in concentrirter Schwefelsäure und Alkalien leicht, in verdünnten Mineralsäuren fast nicht lösliche, Tafeln vorstellende *Acetyl-α-naphtalidoïsobuttersäure*, $C_{10}H_{7}N(COCH_{3})C_{3}H_{6}COOH$. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Nickel-, Mangan-, Kobalt-, Zink- und Cadmiumsalzlösungen auf Wasserzusatz sich klar lösende Niederschläge, mit Mercurisalz eine auf Wasserzusatz verschwindende Trübung. Blei-, Mercuro- und Kupfersalzlösungen geben Fällungen, von denen die Bleiverbindung allein in heifsem Wasser löslich ist. Das krystallinische Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Der durch Erhitzen von α-Bromisobuttersäureäther (200 g) mit β-Naphtylamin (146 g) und calcinirter Soda (54 g) auf 170° dargestellte *β-Naphtalido-isobuttersäure-Aethyläther*, $C_{10}H_{7}NHC_{3}H_{6}COOC_{2}H_{5}$, siedet unter 11 mm Druck zwischen 215 und 235°, bildet aus Alkohol krystallisirt durchsichtige, langgestreckte, schief abgeschnittene, bei 58° schmelzende, in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht, in Ligroïn und Wasser in der Kälte nur wenig, in der Hitze leicht lösliche Prismen. Er läfst sich zu *β-Naphtalidoïsobuttersäure*, $C_{10}H_{7}NHC_{3}H_{6}COOH$, verseifen, welche aber besser durch Erhitzen von α-Bromisobuttersäure (50 g) mit β-Naphtylamin (86 g) und Wasser gewonnen wird. Dieselbe wird nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, sehr schwach gefärbten, bei 188° schmelzenden, in Aceton, Eisessig, Alkalien und Mineral-

säuren, sowie auch in heifsem Alkohol leicht, in heifsem Chloroform und Aether weniger, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform schwer, in Ligroïn und Wasser fast nicht löslichen Blättchen erhalten. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Calcium- und Magnesiumsalzlösungen keine, mit Strontium- und Baryumsalzlösungen, ebenso wie auch mit Kobalt-, Nickel- und Mangansalzen krystallinische, in viel Wasser lösliche Niederschläge, mit Zinksulfat einen weifsen, flockigen, zum Theil in Wasser löslichen, mit Kupfersulfat einen zeisiggrünen, mit Cadmiumchlorid und Bleinitrat weifse, mit Mercurichlorid einen in Wasser zum Theil löslichen Niederschlag. Das Mercurosalz ist in Wasser unlöslich. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit diesem. Beim Behandeln mit Acetylchlorid und ebenso beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht die β-Naphtalidoïsobuttersäure in die *Acetyl-β-naphtalidoïsobuttersäure*, $C_{10}H_7N(COCH_3)C_3H_6COOH$, über, welche aus 60procentigem Alkohol in feinen Nädelchen, aus Benzol in undurchsichtigen Wärzchen krystallisirt. Die Acetylsäure ist unlöslich in Ligroïn und in verdünnten Mineralsäuren, wenig löslich in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff, ebenso in Wasser, leicht löslich jedoch in den übrigen Lösungsmitteln. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Calcium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium-, Cadmiumchlorid und Mercurisalzlösung nur eine in Wasser lösliche Trübung, ebenso mit Kobalt-, Nickel- und Mangansulfat; dagegen mit Zinksulfat eine flockige, in Wasser lösliche Fällung, mit Mercuro-, Blei- und Kupfersalzlösung schwer lösliche Niederschläge. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Nach ihrem Verhalten ist die Acetylsäure als ein Derivat der β-Amidoïsobuttersäure zu betrachten. — *β-Anilidopropionsäure (Phenyl-β-alanin)*, $C_6H_5NHCH_2CH_2COOH$, durch Erhitzen von β-Jodpropionsäure (20 g) mit Anilin (19 g) und Wasser (20 g) erhalten, stellt schwach gefärbte, glänzende, zwischen 59 und 60° schmelzende, in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Wasser weniger leicht, in Ligroïn nicht lösliche Blättchen vor. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sie Anilin ab. Die in analoger Weise durch Erhitzen von β-Jodpropionsäure (1 Mol.)

mit p-Toluidin (2 Mol.) und Wasser dargestellte *β-para-Toluidopropionsäure (p-Tolyl-β-alanin)*, $CH_3C_6H_4NHCH_2CH_2COOH$, krystallisirt aus Benzol in perlmutterglänzenden, bei 86° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, verdünnten Mineralsäuren, concentrirter Schwefelsäure, heifsem Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in heifsem Wasser und Chloroform ziemlich leicht, in Ligroïn und Benzol in der Kälte nur wenig löslichen Schüppchen. 100 Thle. Wasser von 21° lösen ungefähr 3 Thle. Säure. Die Ammoniumsalzlösung derselben giebt mit Calcium-, Baryum-, Strontiumchlorid, Kobalt-, Nickel- und Mangansulfat krystallinische, in Wasser lösliche Fällungen, mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, mit Cadmiumchlorid einen erst beim Erwärmen in Wasser löslichen krystallinischen Niederschlag, mit Mercuronitrat und Mercurichlorid krystallinische, in Wasser schwer lösliche Fällungen, mit Bleinitrat, Kalialaun und Zinksulfat flockige Niederschläge, von denen nur das Zinksalz in der Kälte in Wasser löslich ist. Das in schön schillernden Blättchen krystallisirende Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Bei der raschen Destillation der β-Paratoluidopropionsäure spaltet sich Wasser und p-Toluidin ab. Die weiteren über 250° siedenden Destillationsproducte wurden nicht näher untersucht.

N. Rosenberg[1]) berichtete über *einige Derivate der bei 216° schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure. β-Oxynaphtoësäure-Aethyläther*, $C_{10}H_6(OH)COOC_2H_5$, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in sternförmig gruppirten, bei 85° schmelzenden, bei 290 bis 291° siedenden, in Aetzalkalien, Aceton, Benzol, Chloroform leicht, in heifsem Eisessig und heifsem, absolutem Alkohol sehr leicht, in Petroläther und verdünntem, kaltem Alkohol schwer, in kochendem Wasser und kohlensauren Alkalien fast gar nicht löslichen Nädelchen. Der Ester läfst sich ohne Zersetzung destilliren, beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er wieder in seine Componenten; Eisenchlorid ruft in seiner alkoholischen Lösung eine dunkelgrüne Färbung hervor.

---

[1]) Ber. 1892, 3634.

Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 170° wird er in *β-Oxynaphtoësäureamid*, $C_{10}H_6(OH)CONH_2$, übergeführt, welches aus Eisessig in wohlausgebildeten, schönen, bei 185° schmelzenden, in Wasser kaum, in Alkohol und Eisessig leicht löslichen Krystallen krystallisirt erhalten wird. *β-Oxynaphtoësäuremethylanilid*, $C_{10}H_6(OH)CON(CH_3)C_6H_5$, wurde derart erhalten, dafs β-Naphtolcarbonsäure mit Monomethylanilin zusammen geschmolzen, und die Masse mit Phosphortrichlorid erwärmt wurde, bis keine Salzsäureentwickelung mehr stattfand. Darauf wurde das Product mit alkoholischer Natronlauge digerirt, filtrirt, mit concentrirter Salzsäure zersetzt und das in Flocken dabei ausfallende *β-Oxynaphtoësäuremethylanilid* aus Eisessig umkrystallisirt. Dasselbe ist leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther. Die Lösungen zeigen eine schwach grüne Fluorescenz. Es schmilzt bei 150° und löst sich, während es in kohlensauren Alkalien unlöslich ist, ziemlich leicht in alkoholischer Natronlauge. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv grün.

M. Schöpff[1]) berichtete über die *Einwirkung von Anilin auf die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure.* Beim Erhitzen dieser β-Naphtolcarbonsäure mit Anilin im Ueberschusse erhält man drei Producte: *β-Oxynaphtoësäureanilid*, welches beim Lösen des Reactionsproductes in Alkohol ungelöst zurückbleibt, *β-Anilidonaphtoësäureanilid*, welches nach dem Fällen der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes mit Wasser und Behandeln des so erhaltenen bräunlichgelben Niederschlages mit Soda ungelöst bleibt, und *β-Anilidonaphtoësäure*, welche aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgefällt wird. Die so erhaltene *β-Anilidonaphtoësäure (Phenylnaphtylamin-o-carbonsäure)*, $C_{10}H_6(-NHC_6H_5, -COOH)$, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, aus Eisessig in Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 235 bis 237° und ist sublimirbar. Die alkoholische Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und ist dadurch leicht von

---

[1]) Ber. 1892, 2740.

der *β*-Naphtolcarbonsäure, welche mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung giebt, zu unterscheiden. Das *Natriumsalz*, $[C_{10}H_6(-NHC_6H_5, -COONa)]_2 . 3H_2O$, bildet schwach gelbgefärbte, rosettenförmig angeordnete Nadeln und giebt durch doppelte Umsetzung mit Metallsalzen meist schön gefärbte, schwer lösliche Niederschläge. Das Baryum- und Calciumsalz sind schwach gelb, das Magnesiumsalz rein gelb, das Chromsalz orange, das Eisensalz graugrün, das Kupfersalz grünlichgelb gefärbt. Das *Silbersalz* bildet einen hellgelben, am Lichte sich dunkler färbenden Niederschlag. Das obige *β-Anilidonaphtoësäureanilid*, $C_{10}H_6(-NHC_6H_5, -CONHC_6H_5)$, welches auch durch Erhitzen der Anilidosäure mit Anilin erhalten wird, krystallisirt aus Eisessig in schön ausgebildeten, bei 168 bis 169,5° schmelzenden Tafeln oder Stäbchen. Das bei der Einwirkung von Anilin auf *β*-Naphtolcarbonsäure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid oder Phosphortrichlorid als einziges Product entstehende *β-Oxynaphtoësäureanilid*, $C_{10}H_6(-OH, -CONHC_6H_5)$, wird aus Eisessig krystallisirt in perlmutterglänzenden, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther so gut wie gar nicht, in Aether etwas leichter, in Eisessig schwer löslichen Blättchen erhalten. Es schmilzt bei 243 bis 244°, ist in kohlensauren Alkalien unlöslich, in Aetzalkalien auf Zusatz von Alkohol schwer löslich; die Lösung zeigt dann grüne Fluorescenz. Auf Zusatz von Säure fällt es aus der alkalischen Lösung in Flocken wieder aus. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung wird Anilin abgespalten. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich die *β*-Anilidonaphtoësäure, besonders beim Erwärmen auf 60 bis 75°, mit intensiv dunkelrother Farbe. Mit Wasser sehr stark verdünnt, zeigt diese Lösung äufsert intensive, prächtige, grüne Fluorescenz. Bei der Condensation der *β*-Anilidonaphtoësäure mittelst Zinkchlorid, durch Erhitzen auf 200 bis 220°, erhält man eine carminrothe Schmelze, welche sich in Alkohol mit hellgrüner Fluorescenz löst. Aus seiner alkoholischen Lösung wird dieses Condensationsproduct, das *Phenonaphtacridon*, $C_{10}H_6(-NH-, -CO-)C_6H_4$, durch Wasser in orange gefärbten Flocken ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das *Phenonaphtacridon* bildet kleine, zu Warzen vereinigte Nadeln, und ist in den

meisten Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, löslich; die Lösungen zeigen die gleiche, intensiv grüne Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb umschlägt; in concentrirter Salzsäure löst es sich nur schwer und ebenfalls mit rother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet es sich unverändert wieder ab.

P. T. Cleve[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *1,2-Dicyannaphtalin* und *1,2-Naphtalindicarbonsäure.* Er erhielt das *1,2-Dicyannaphtalin*, $C_{10}H_6(CN)_2$, durch Erhitzen von 1,2-chlornaphtalinsaurem Kalium[2]) mit entwässertem Blutlaugensalz unter gleichzeitigem Durchleiten eines raschen Stromes von Kohlensäure. Es krystallisirt aus Benzol in asbestähnlichen, biegsamen, bei 190° schmelzenden, in Alkohol schwer, in Chloroform, Benzol, Eisessig wie Amylalkohol leichter löslichen Nadeln und sublimirt in glänzenden, mehrere Centimeter langen, farblosen Nadeln. Von Wasserstoffsuperoxyd wird es nicht angegriffen. Durch Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) und Natriumcarbonat (1 Mol.) in wässeriger Lösung wird das Dicyannaphtalin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung in ein *Dioximimid der Naphtalindicarbonsäure* von der Formel $C_{10}H_6[-C(NOH)-NH, -C(NOH)]$ umgewandelt, welches ein gelbliches, krystallinisches, schweres, bei 260° schmelzendes und nur spurenweise in Alkohol, Benzol oder Chloroform lösliches Krystallpulver vorstellt. Daneben entsteht noch ein nicht näher untersuchter leicht löslicher Körper. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sich das Dioximimid in ein in mikroskopischen, radial gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 213° krystallisirendes *Diacetylderivat*, $C_{10}H_6[-C(NOCOCH_3)-NH, -C(NOCOCH_3)]$. Durch Kochen mit Kalilauge und Amylalkohol wird das Dicyannaphtalin zu der *1,2-Naphtalindicarbonsäure*, $C_{10}H_6(COOH)_2$, verseift, welche als schweres, aus wohlausgebildeten, kleinen Krystallen bestehendes Pulver sich giebt, in kaltem Wasser schwer, in heifsem jedoch ziemlich

---

[1]) Ber. 1892, 2475. — [2]) JB. f. 1891, 2068 f.

leicht löslich ist und bei 175° schmilzt, wobei sie in das Anhydrid übergeht. Das *Anhydrid*, $C_{10}H_6(CO)_2O$, sublimirt in langen, farblosen, bei 165° schmelzenden, in Benzol leicht, in Wasser fast gar nicht löslichen Nadeln. Beim Kochen mit Wasser geht es allmählich in die Säure über; mit Phenol und Zinkchlorid erhitzt giebt es ein in feinen, farblosen Nadeln krystallisirendes Phtaleïn, welches von Alkalien schön fuchsinroth gefärbt wird. Mit Resorcin und Zinkchlorid erhitzt giebt es ein intensives Fluoresceïn und mit Pyrocatechin ein in Wasser, ferner in Alkalien mit grünlicher Farbe sich lösendes Product. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180 bis 190° verwandelt sich das Anhydrid in das *Chlorid*, welches fest und krystallisirbar ist, sowie beim Destilliren sich zersetzt. Das *neutrale Kaliumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich, und bildet es tafelförmige Krystalle. Beim Versetzen mit Essigsäure scheidet es ein schwer lösliches, krystallinisches Salz von der Formel $C_{10}H_6(COOH)_2 . C_{10}H_6$ $(-COOK, -COOH) . 4H_2O$ ab. Das *neutrale Natriumsalz* ist ebenfalls sehr leicht löslich; es scheidet mit Essigsäure schwer lösliche, kleine Krystallnadeln des Salzes $C_{10}H_6(COOH)_2 . C_{10}H_6$ $(-COONa, -COOH) . 4H_2O$ ab. Auch das *Ammoniumsalz* ist sehr leicht löslich. Das *Silbersalz* wird als unlöslicher, amorpher, weifser Niederschlag erhalten. Das *Magnesiumsalz* bildet eine gummiähnliche Masse. Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_6(COO)_2Ca . H_2O$, stellt kleine, tafelförmige, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle vor. Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_6(COO)_2Ba . 8H_2O$, wird in feinen, biegsamen, schwer löslichen Nadeln erhalten. Das *Bleisalz* ist ein weifser, flockiger, voluminöser Niederschlag. Das *Kupfersalz*, $C_{10}H_6(COO)_2Cu$, bildet ein schön smaragdgrünes, fast unlösliches, undurchsichtiges, nicht krystallinisches Pulver. Das *Amid*, $C_{10}H_6(CONH_2)_2$, wird durch Behandeln von Dicyannaphtalin in alkoholischer Lösung mit Natronlauge gewonnen. Es bildet kleine, rhombische, tafelförmige, oft zu halbkugelähnlichen Aggregaten vereinigte Krystalle, löst sich wenig in Wasser, fast nicht in Alkohol, aber leicht in Natronlauge. Seine Lösung in Natronlauge giebt mit Salzsäure einen aus kleinen tafelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag, welcher wahrscheinlich ein

Monochlorhydrat vorstellt. Obiges Amid schmilzt bei 265°, giebt dabei Ammoniak ab und verwandelt sich in das *Imid*, $C_{10}H_6(CO)_2NH$, welches in gelben, mehrere Centimeter langen Nadeln sublimirt, bei 224° schmilzt und sich schwer in Benzol und Chloroform, aber ziemlich leicht in kochendem Eisessig löst. Mit Resorcin und Zinkchlorid giebt es ein prachtvolles *Fluoresceïn.*

C. Hell und R. Poliakoff[1]) studirten die *Einwirkung von α- und β-Naphtylamin auf Monobrombernsteinsäure-Aethyläther.* Sie erhielten durch Erhitzen von α-Naphtylamin (2 Mol.) mit Monobrombernsteinsäureäther (1 Mol) auf dem Wasserbade neben bromwasserstoffsaurem α-Naphtylamin und einem grünlichgrauen Pulver *α-Mononaphtylamidobernsteinsäure-Diäthyläther*, $(C_{10}H_7NH)CH(-COOC_2H_5, -CH_2COOC_2H_5)$, welcher aus Alkohol in feinen, grau bis röthlich gefärbten, bei 150° schmelzenden, in Chloroform leicht, in Aether, Petroläther, Benzol und Aceton schwer, in Wasser nicht löslichen Nädelchen krystallisirt. Beim Kochen mit Eisessig wird er wahrscheinlich in ein Acetylderivat umgewandelt. Er besitzt nur schwach basische Eigenschaften, da er aus seinen Lösungen in concentrirten Säuren durch Wasser wieder ausgefällt wird. Beim Erhitzen mit α-Naphtylamin auf 130 bis 150° wird er leicht in das α-Naphtylamidobernsteinsäure-dinaphtylamid (S. 2020) verwandelt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt er sich vollständig. Wird der Diäthylester aber nur kurze Zeit mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis auf 45 bis 50° erwärmt, so wird er zum Kaliumsalz der α-Naphtylamidobernsteinsäure verseift, aus welchem die freie *α-Naphtylamidobernsteinsäure (Naphtylasparaginsäure)* erhalten wird. Dieselbe bildet ein weifses, krystallinisches, bei 210° unter Zersetzung schmelzendes, in Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser und Benzol schwer lösliches Pulver. Aufser dem *Kaliumsalz*, $C_{14}H_{11}NO_4K_2$, und dem *Natriumsalz*, $C_{14}H_{11}NO_4Na_2$, wurden noch das *Baryumsalz*, $C_{14}H_{11}NO_4$, und das *Calciumsalz*, $C_{14}H_{11}NO_4Ca$, als weifse, pulverige Niederschläge erhalten. Beim Erhitzen des Monobrombernsteinsäureäthers (1 Mol.) mit α-Naphtylamin im

[1]) Ber. 1892, 965.

Ueberschusse (4 Mol.) auf 140 bis 150° wurden neben bromwasserstoffsaurem α-Naphtylamin noch drei verschiedene Verbindungen aus dem Reactionsproduct isolirt, nämlich der oben beschriebene, bei 150° schmelzende α-Mononaphtylamidobernsteinsäure-Diäthyläther, daneben das aus Alkohol in schönen, silberglänzenden, langen Nadeln, aus Eisessig in silberglänzenden Blättchen krystallisirende, bei 276 bis 277° unter lebhafter Zersetzung und Violettfärbung schmelzende *α-Mononaphtylamidobernsteinsäuredinaphtylamid*, $(C_{10}H_7NH)CH(-CONHC_{10}H_7, -CH_2CONHC_{10}H_7)$, sowie schliefslich der oben schon erwähnte, ein grünes, mikrokrystallinisches, gegen 223° unter Gasentwickelung und Violettfärbung schmelzendes Pulver vorstellende *α-Mononaphtylamidosuccinnaphtylaminsäure-Aethyläther*, $(C_{10}H_7NH)CH(-COOC_2H_5, -CH_2CONHC_{10}H_7)$. — In analoger Weise entsteht beim Erwärmen von 1 Mol. Monobrombernsteinsäureäther mit 2 Mol. β-Naphtylamin der *β-Mononaphtylamidobernsteinsäure-Diäthyläther*, welcher im Gegensatze zu dem α-Diäthyläther als dunkelbraunes, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliches, unter 18 bis 20 mm Druck mit theilweiser Zersetzung bei 108° siedendes Oel sich zeigt. Er besitzt bei 19° ein specifisches Gewicht von 1,032. Durch vorsichtiges Verseifen des Esters mit alkoholischem Natron und Zersetzen des gebildeten Natronsalzes mit einer verdünnten Mineralsäure erhält man die *β-Mononaphtylamidobernsteinsäure*, welche unter Zersetzung bei 189° schmilzt und sich von der α-Säure durch viel gröfsere Unbeständigkeit auszeichnet. Von Salzen wurden das *Natriumsalz*, $C_{14}H_{11}NO_4Na_2$, sowie das *Baryumsalz*, $C_{14}H_{11}NO_4Ba$, und das *Calciumsalz*, $C_{14}H_{11}NO_4Ca$, dargestellt. Beim Erhitzen von Monobrombernsteinsäureäther mit β-Naphtylamin im Ueberschusse auf 170 bis 180° werden ebenfalls aufser dem β-Mononaphtylamidobernsteinsäure-Diäthyläther noch *β-Mononaphtylamidosuccinnaphtylaminsäure-Aethyläther* als gelbes, mikrokrystallinisches, gegen 215° unter heftiger Gasentwickelung und Bräunung schmelzendes Pulver, sowie *β-Naphtylamidobernsteinsäuredinaphtylamid* in goldglänzenden, bei 250° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen erhalten.

A. Donner[1]) stellte die drei *isomeren Nitroderivate des Benzolazo-α-naphtylglycins*[2]) dar. Dieselben zeigen im Allgemeinen ein der Muttersubstanz ähnliches Verhalten. Dagegen ergab es sich, dafs die Kaliumsalze des p- und o-Nitrobenzolazo-α-naphtylglycins weniger Kalium enthalten, als der Formel der normal zusammengesetzten Salze, $C_{18}H_{13}N_4O_4K$, entspricht, dafs in ihnen vielmehr Verbindungen der Kaliumsalze mit freier Amidosäure vorliegen. Auch in ihren Eigenschaften weichen diese Salze erheblich von dem Kaliumsalze des Benzolazo-α-naphtylglycins ab, indem sie braune, in Wasser schwer lösliche Körper vorstellen. Das Kaliumsalz des m-Nitrobenzolazo-α-naphtylglycins besitzt normale Zusammensetzung und ebenso, wie das Kaliumsalz des Benzolazo-α-naphtylglycins, die Fähigkeit, Seide lebhaft anzufärben. Die Lösungen dieses Salzes, sowie die des Natriumsalzes und Ammoniumsalzes in Wasser haben eben die Eigenthümlichkeit, dafs sie, während sie in der Wärme dünnflüssig und leicht filtrirbar sind, in der Kälte gelatiniren. Von den freien Amidosäuren färbt die p-Verbindung Seide violett, die m-Verbindung gelbroth, die o-Verbindung unscheinbar braunroth. *p-Mononitrobenzolazo-α-naphtylglycinchlorhydrat*, $C_{18}H_{14}N_4O_4 . HCl$, wird durch Behandeln von p-Nitranilin in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Versetzen mit einer ebenfalls salzsauren Lösung der berechneten Menge α-Naphtylglycin als glänzend grünes, bei 178° unter Zersetzung schmelzendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aceton in geringer Menge mit rother Farbe lösliches Pulver erhalten. Es ist dichroitisch und erscheint im durchgehenden Lichte bläulich roth. Die aus dem Chlorhydrat mittelst Natriumacetat frei gemachte Amidosäure, *p-Mononitrobenzolazo-α-naphtylglycin*, $C_{18}H_{14}N_4O_4$, ist ebenso wie das Chlorhydrat glänzend grün gefärbt und dichroïtisch, es schmilzt unter Zersetzung bei 125° und ist in Wasser, Benzol wie Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, in Alkohol, Aceton oder Chloroform mit rother Färbung wenig löslich. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit gelber, in concentrirter Schwefel-

---

[1]) Ber. 1892, 1605. — [2]) JB. f. 1891, 1051 f.

säure mit blauer Farbe, welche letztere auf Zusatz von wenig Wasser in Roth übergeht. Dessen *Kaliumsalz*, $3\,C_{18}H_{13}N_4O_4K \cdot C_{18}H_{14}N_4O_4$, stellt ein dunkelgrünes, in Wasser und Alkohol in sehr geringer Menge mit bläulichrother Farbe lösliches, bei 224 bis 226° schmelzendes Pulver vor. Das durch Vereinigung von o-Nitrodiazobenzol mit α-Naphtylglycin in salzsaurer Lösung dargestellte *o-Mononitrobenzolazo-α-naphtylglycinchlorhydrat*, $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot HCl$, ist von mattgrüner Farbe, schmilzt bei 147°, ist in Wasser, Aether und Benzol unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Chloroform mit lebhaft rother Farbe in geringer Menge löslich. Die aus dem salzsauren Salz durch Behandeln mit Natriumacetat gewonnene freie *Amidosäure*: *o-Mononitrobenzolazo-α-naphtylglycin*, $C_{18}H_{14}N_4O_4$, ist ein braunes, bei 94 bis 96° unter Zersetzung schmelzendes, in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliches, in dünner Schicht dichroïtisches Pulver. Das saure *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{13}N_4O_4K \cdot C_{18}H_{14}N_4O_4$, ist ebenfalls von brauner Farbe und in Wasser in sehr geringer Menge mit gelbrother Farbe löslich. Fügt man zu dieser Lösung Essigsäure, so schlägt die Farbe in Roth um, welche letztere Farbe wieder bei Zusatz von Salzsäure in Violett übergeht. Dieser Farbenwechsel entspricht den drei Verbindungsstufen: Alkalisalz, freie Amidosäure und salzsaures Salz. Das analog der p- und o-Verbindung dargestellte *m-Mononitrobenzolazo-α-naphtylglycinchlorhydrat* besitzt rothbraune Farbe, schmilzt bei 177°, ist in Wasser, Benzol und Chloroform unlöslich, in Alkohol und Aceton mit gelber Farbe wenig löslich, und haben diese Lösungen die Eigenschaft, auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure in dünner Schicht violett zu erscheinen. Das durch Behandeln des salzsauren Salzes mit Kaliumcarbonat gewonnene *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{13}N_4O_4K$, krystallisirt aus Kaliumchloridlösung in gelbbraunen, mikroskopischen, bei 213 bis 214° schmelzenden Nadeln, welche sich in warmem Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer zu intensiv gelbroth gefärbten Lösungen lösen. Beim Versetzen der stark verdünnten Lösung des Salzes mit Säuren zeigt sich ebenfalls Farbenwechsel mit den drei Verbindungsstufen. Bei Zusatz von Essigsäure wird die Lösung roth, bei Zusatz von Salzsäure violett. Aus dem

Kaliumsalz wird durch Essigsäure *m-Mononitrobenzolazo-α-naphtylglycin*, $C_{18}H_{14}N_4O_4$, abgeschieden. Dasselbe bildet mikroskopische, blaue, bei auffallendem Lichte röthlich braun erscheinende, bei 139° unter lebhafter Gasentwickelung schmelzende Nadeln, ist in Wasser unlöslich und in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln entweder gar nicht oder nur in sehr geringer Menge löslich. In concentrirter Salpetersäure löst es sich unter vorübergehender Violettfärbung mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe, welche letztere auf Zusatz von wenig Wasser in Roth übergeht.

A. Perlmutter[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Zersetzung der Chinolinsäure durch nascirenden Wasserstoff*, welche ergab, dafs hierbei, neben geringen Mengen einer aufserordentlich veränderlichen Säure, ein *α,γ,δ-Butenyl-δ-oxytricarbonsäure-δ-lacton* entsteht. 30 g Chinolinsäure wurden in circa 400 bis 500 ccm Wasser vertheilt, mit der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt, in die Lösung circa 200 g Aetzkali eingetragen und die Flüssigkeit nach dem Erhitzen auf 100° mit 4procentigem Natriumamalgam versetzt. Nach beendeter Reaction wurde das Product mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, auf dem Wasserbade eingedampft, mit 19 g Schwefelsäure versetzt und die trockene Salzmasse mit 96procentigem Alkohol extrahirt. Der nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibende Rückstand wurde direct ätherificirt (durch Kochen von 1 Thl. Säure mit 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Schwefelsäure) und so ein *Ester* von der Formel $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$ erhalten, welcher eine farblose, dickliche, kaum in Wasser lösliche, einen obstartigen Geruch besitzende Flüssigkeit vorstellt, die specifisch schwerer als Wasser ist und sich nicht destilliren läfst. Durch Kochen mit diesem wird der Ester zu einer Säure verseift, welche sich ziemlich leicht in Alkohol, Essigäther und Aceton löst, aber nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte. Diese Säure giebt ein *secundäres Baryumsalz* von der Formel $C_7H_6BaO_6$, welches als mikrokrystallinisches, weifses Pulver auftritt. Wird

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 840.

die wässerige Lösung dieses secundären Baryumsalzes in der Siedhitze mit einer verdünnten Aetzbarytlösung bei Abschlufs von Luft neutralisirt, so erhält man ein *tertiäres Baryumsalz* von der Formel $Ba(C_7H_7O_7)_2$, welches aus mikroskopischen, feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln besteht. Die Zusammensetzung des beschriebenen Esters und des secundären Baryumsalzes, sowie die Umwandlung des letzteren in das tertiäre Salz lassen die Annahme berechtigt erscheinen, dafs das stickstofffreie Zersetzungsproduct der Chinolinsäure eine Lactonsäure von der Formel $C_7H_8O_6$ ist. Diese Lactonsäure wird beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,96 im geschlossenen Rohre auf 170 bis 180° in eine Säure von der Formel $C_7H_{10}O_6$ übergeführt, welche als *α,γ,δ-Butenyltricarbonsäure*, $COOH-CH(CH_2-CH_2-COOH)-CH_2-COOH$, anzusprechen ist. Dieselbe bildet aus Essigäther krystallisirt kleine, farblose, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwerer, in Benzol und Chloroform gar nicht lösliche Krystallnädelchen, aus Wasser krystallisirt kleine, farblose, bei 109 bis 111° schmelzende Krystallkörner. Das *Calciumsalz*, $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 . 10H_2O$, enthält 10 Mol. Krystallwasser; es wird in Gestalt eines mikrokrystallinischen, weifsen Pulvers gewonnen. Bei der trockenen Destillation geht die α,γ,δ-Butenyltricarbonsäure in normale Adipinsäure über; neben jener wurde noch eine geringe Menge einer zweiten Säure erhalten, welche wahrscheinlich α-Methylglutarsäure war.

Leop. Kirchner[1]) berichtete über die *Phenyllutidindicarbonsäure und die Phenyllupetidindicarbonsäure (Hexahydrophenyllutidindicarbonsäure)*. Zur Darstellung der Phenyllutidindicarbonsäure wurde der Hydrophenyllutidindicarbonsäure-Aethyläther[2]) mit salpetriger Säure oxydirt, der so erhaltene salpetersaure Phenyllutidindicarbonsäure-Aethyläther durch Behandeln mit Soda und Wasser in den Phenyllutidindicarbonsäure-Diäthyläther umgewandelt, dieser mit alkoholischem Kali verseift und aus dem so gewonnenen Kaliumsalz der Phenyllutidindicarbonsäure mittelst Salzsäure die freie Säure abgeschieden. Die *Phenyllutidindicar-*

[1]) Ber. 1892, 2786. — [2]) Schiff und Puliti, JB. f. 1883, 671.

bonsäure, $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOH)_2$, krystallisirt aus Wasser in langen, flachen, farnkrautartig an einander sitzenden Nadeln, ist schwer löslich in letzterem, schwärzt sich beim Erhitzen zwischen 275 und 280° und schmilzt unter Zersetzung bei 280°. Ihr *salzsaures Salz*, $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOH)_2 . HCl$, ist nur wenig beständig; es bildet feine, weifse, in Wasser leicht lösliche Nädelchen. Das *Goldsalz* wird in kleinen, gelben Nadeln und Schuppen erhalten, ist aber sehr leicht zersetzlich; es schwärzt sich bald über 200° und schmilzt unter Zersetzung bei 258°. Ein Platinsalz davon konnte nicht erhalten werden. Das *Quecksilberdoppelsalz* krystallisirt in kleinen, wasserhellen, an beiden Seiten zugespitzten, in Wasser ziemlich schwer löslichen, bei 250° sich schwärzenden und bei 261° schmelzenden Nädelchen. Das *Kupfersalz* ist ein fast unlöslicher, blaugrüner, amorpher Niederschlag. Das *Silbersalz* wird in kleinen, spitzen, wasserhellen, aufserordentlich lichtempfindlichen, bei 215° sich schwärzenden und um einige Grade höher unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen erhalten. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COO)_2]Ba . 7H_2O$, krystallisirt in grofsen, sechsseitigen, wasserhellen Tafeln. Das dem Baryumsalz analog zusammengesetzte *Calciumsalz* bildet grofse, rhombische Tafeln und Spiefse. Das *Ammoniumsalz* stellt seideglänzende Nadeln und warzenförmige Krystallanhäufungen vor, ist in Wasser leicht löslich, bräunt sich bei 280° und schmilzt bei 288°. Der *Dimethylester*, $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOCH_3)_2$, durch Erhitzen des Natriumsalzes der Säure im geschlossenen Rohre mit Jodmethyl im Ueberschusse dargestellt, krystallisirt in seideglänzenden, aufserordentlich feinen, in Alkohol und Aether aufserordentlich leicht, in Wasser gar nicht löslichen, bei 139 bis 140° schmelzenden Nädelchen und Schuppen. Das *Goldsalz dieses Dimethylesters*, $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOCH_3)_2 . HCl . AuCl_3$, bildet schöne, gelbe, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, bei 151° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Die Reduction der Phenyllutidindicarbonsäure geschah mittelst Natrium und Amylalkohol; es wurde das reducirte salzsaure Salz durch die Nitrosoverbindung von dem unreducirten salzsauren Salze getrennt. Die *Nitrosoverbindung der Phenyllupetidindicarbonsäure*, $C_6H_5C_5H_5$

$(CH_3)_2(COOH)_2N{-}NO$, derart erhalten, zeigt kurze, dicke, weiſse, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser nur sehr schwer lösliche, bei 190° unter Zersetzung schmelzende Krystallnadeln; sie wird durch Einleiten von Salzsäure in der Wärme zerlegt. Das hierbei gewonnene *salzsaure Salz der Phenyllupetidindicarbonsäure*, $C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COOH)_2 . HCl . H_2O$, bildet kleine, blitzende, in Wasser auſserordentlich leicht lösliche, bei 275° sich bräunende und bei 280° sich vollständig zersetzende, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Krystallnadeln. Die freie *Phenyllupetidindicarbonsäure* konnte weder aus dem salzsauren, noch aus dem schwefelsauren Salz und dem Kupfersalz in völlig reinem Zustande abgeschieden werden. Sie wurde nur als miſsfarbige, glasige, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten. Ein *Platinsalz* war nicht darstellbar. Das *Gold-* und *Quecksilberdoppelsalz* wurden nur als dunkelgelbes, resp. hellgelbes, nicht fest werdendes Oel erhalten. Das *Kupfersalz* stellt ein schön smaragdgrünes, amorphes, in Wasser so gut wie unlösliches, bei 280° sich zersetzendes Pulver vor. Das *Silbersalz* bildet einen hellgelben, amorphen, in Wasser auſserordentlich schwer löslichen, bei 220° unter Zersetzung schmelzenden Niederschlag. Das in Wasser auſserordentlich leicht, in Alkohol nur sehr wenig lösliche *Baryumsalz* stellt eine glasige, poröse Masse vor, welche sich bei 250° bräunt und bei 258° zersetzt. Das *Quecksilbersalz*, $C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COO)_2Hg$, schmilzt bei 136°. Durch Erhitzen des Natriumsalzes im geschlossenen Rohre mit Jodmethyl im Ueberschusse wurde nicht der Dimethylester, sondern das *Jodmethylat des Dimethylesters*, als hellgelbes, dickes Oel erhalten, welches durch Behandeln mit Chlorsilber in alkoholischer Lösung in das *Chlormethylat* umgewandelt wurde. Das *Platinsalz des Chlormethylats*, $[C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COOCH_3)_2 . CH_3Cl]_2 . PtCl_4$, stellt einen dicken, weiſsen, amorphen, in schwach saurer Lösung schwer, in stark saurer jedoch leicht löslichen Niederschlag vor. Das *Goldsalz des Chlormethylats*, $C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COOCH_3)_2 . CH_3Cl . AuCl_3$, ist ein hellgelber, amorpher, bei 68° schmelzender Niederschlag. Das durch Kochen des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl und Alkohol gewonnene *Jodäthylat des Diäthylesters* wurde in analoger

Weise wie das Jodmethylat in das *Chloräthylat* übergeführt, welches als hellgelbes Oel sich zeigt. Das *Goldsalz des Chloräthylats* krystallisirt in kleinen, harten, bei 157° zusammensinternden und bei 164° schmelzenden Würfeln. Das *Platinsalz des Chloräthylats*, $[C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2 . C_2H_5Cl]_2 . PtCl_4$, wird in warzenähnlichen Gebilden von strahliger Structur erhalten. Es schmilzt bei 165° und zersetzt sich bei 180°.

Ad. Claus[1]) hat Seine gemeinsam mit Muchall begonnenen Untersuchungen[2]) über *Alkyl- und Alkylenderivate der Cinchoninsäure und über die Alkylen-Cinchoxinsäuren* mit Kickelhayn[3]) und Gabriel[4]) fortgesetzt. Bezüglich des schon früher (l. c.) beschriebenen *Benzylchinolin-γ-carbonsäurebetaïns*, $C_9H_6(CO_2)NC_7H_7 . 3H_2O$, ist noch nachzutragen, dafs dasselbe nach Messungen von Stuhlmann monosymmetrisch krystallisirt. Sein Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,9185:1:1,3413$; der Winkel $\beta = 95^0 41'$. Beobachtete Formen sind $c = \{001\}0P$; $o' = \{111\}-P$; $o = \{11\bar{1}\}+P$; gemessene Winkel: $o':o' = (\bar{1}11):(\bar{1}11) = 71^0 38'$; $o':c = (111):(001) = 59^0 53'$; $o':o = (111):(\bar{1}11) = 82^0 24'$; $o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 76^0 47'$; $o:o = (\bar{1}11):(001) = 66^0 48'$. Die Krystalle bilden bis 4 mm grofse, hellgelbe, dünne Blättchen nach c {001}. Aus Eisessig krystallisirt das Betaïn in prachtvollen, gelben, Krystallessig enthaltenden Krystallen, welche beim Liegen an der Luft schon nach kurzer Zeit trübe und farblos werden und bei 71° schmelzen. Die im frischen Zustande schön spiegelnden, bis zu 3 mm grofsen, prismatisch ausgebildeten Krystalle scheinen dem asymmetrischen Krystallsystem anzugehören. Es konnte nur der Prismenwinkel (57° 18′) gemessen werden. Beim Behandeln mit Kalilauge verwandelt das Betaïn sich in die ebenfalls schon (l. c.) beschriebene *Benzylidencinchoninsäure*, $C_9H_6(COOH)N=CH(C_6H_5)$, über deren Bereitung zu bemerken ist, dafs zur Vermeidung der Bildung des rothen Harzes es nöthig ist, Temperaturerhöhung auszuschliefsen. Ob man das reine Betaïn oder

---

[1]) Ann. Chem. 270, 335. — [2]) JB. f. 1885, 1533 f. — [3]) Friedr. Kickelhayn, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1887. — [4]) Gabriel, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1889.

ein Halogenbenzylat verwendet, ist ganz gleichgültig. Bei Anwendung von verdünntem Alkali ist die Lösung von rein gelber Farbe und läfst auch Säure von bronzegelber Farbe ohne rothes Harz gewinnen. Uebersättigt man die sehr verdünnte, alkalische Lösung mit so verdünnter Salzsäure, dafs direct kein Niederschlag entsteht, und läfst dann einige Tage in Eiskühlung stehen oder überschichtet man die alkalische Lösung mit Aether, säuert dann vorsichtig an, so dafs die ausgeschiedene Säure sofort vom Aether aufgenommen wird, und läfst die entwässerte, ätherische Lösung bei niedriger Temperatur und Luftabschlufs verdunsten, so erhält man die Benzylidencinchoxinsäure in schönen, glänzenden, bronzegelben, bei 218° schmelzenden Nadeln oder prismatischen Säulchen krystallisirt. Sie oxydirt sich an der Luft zu *Benzylidencinchoxinsäure*, $(C_{17}H_{13}NO_2)_2O$, welche in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig leicht, in Wasser nicht lösliche, farblose, glänzende Nadeln bildet. Aus Chloroform krystallisirt dieselbe in gelben, glänzenden, schön ausgebildeten, 2 Mol. Krystallchloroform enthaltenden Prismen, welche nach Messungen von Stuhlmann dem monosymmetrischen System angehören. Deren Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}5993:1:?$, der Winkel $\beta = 111^0 7'$. Beobachtete Formen sind $c = \{001\} 0P$; $p = \{110\} \infty P$; gemessene Winkel: $p:p = (110):(1\bar{1}0) = 112^0 19'$; $p:c = (110):(001) = 78^0 26'$. Die bis $1^1/_2$ mm grofsen, gelblichen Krystalle sind nach der Kante $c:p$ prismatisch gestreckt. Aus Eisessig krystallisirt die Benzylidencinchoxinsäure in grofsen, silberglänzenden Nadeln. Die Lösungen derselben zeigen Fluorescenz; sublimiren läfst sich die Säure nicht. Gegen rauchende Salzsäure verhält sich die Benzylidencinchoxinsäure völlig indifferent, aus kohlensauren Salzen treibt sie lebhaft Kohlensäure aus. Die Alkalisalze der Benzylidencinchoxinsäure sind in Wasser sehr leicht löslich; sie werden aus den Lösungen in Alkohol durch Aether in Form glänzender, farbloser Krystallnadeln erhalten. Das *Baryumsalz*, $C_{34}H_{24}N_2O_6Ba.3H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, in Alkohol nicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln. Das *Calciumsalz*, $C_{34}H_{24}N_2O_5Ca.4H_2O$, bildet schöne, perlmutterglänzende, flache Nadeln, das *Silbersalz* eben-

falls schöne, perlmutterglänzende, flache Nadeln. Ein *Chlorid* darzustellen, gelang nicht. Der *Aethylester*, $C_{34}H_{24}N_2O_5(C_2H_5)_2$, wird in farblosen, glänzenden, festen, bei 120° schmelzenden Nadeln erhalten. Beim Erhitzen der Benzylidencinchoxinsäure mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 im geschlossenen Rohre auf 220 bis 240° entsteht in nicht unbeträchtlicher Menge Terephtalsäure. — Bei der Oxydation des Betaïns mit Kaliumpermanganat wurde neben Benzoësäure und der von Brückner[1]) beschriebenen Benzoyl-o-amidobenzoësäure noch eine in prachtvollen, rein orangerothen, grofsen, bei 130° schmelzenden Prismen krystallisirende Verbindung erhalten. — *Cinchoninsäure-Bromäthylat*, $C_9H_6(COOH)N.C_2H_5Br$, durch Erhitzen der beiden Componenten im geschlossenen Rohre auf 140° dargestellt, krystallisirt aus Alkoholäther in farblosen, wasserfreien, bei 237° schmelzenden Nadeln, aus Wasser in grofsen, prismatischen, wasserhaltigen, an der Luft schnell verwitternden Krystallen. Es wird nicht wie das entsprechende Brombenzylat durch Kochen mit Wasser in Bromwasserstoff und Betaïn gespalten, sondern zur Darstellung des Cinchoninsäureäthylbetaïns aus ihm (S. 2030) bedarf es der Einwirkung von Silberoxyd. Das *Cinchoninsäure-Jodmethylat*, $C_9H_6(COOH)N.CH_3J$, wird durch Erhitzen von Cinchoninsäure mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° in grofsen, derben, intensiv rothen, bei 224° schmelzenden, in Chloroform sehr wenig, in Aether fast gar nicht löslichen Nadeln erhalten. Das durch Umlagerung des Jodmethylats gewonnene *Cinchoninsäure-Chlormethylat*, $C_9H_6(COOH)N.CH_3Cl$, bildet grofse, hellgelbe, durchsichtige, prismatische, bei 243° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Krystalle, und wird es ebenso, wie das Jodmethylat beim Kochen mit Wasser, nicht dissociirt. Das *Cinchoninsäure-Brommethylat*, $C_9H_6(COOH)N.CH_3Br$, durch Neutralisiren des Betaïns mit Bromwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt in kleinen, glasglänzenden, farblosen, bei 262° schmelzenden Nadeln. *Cinchoninsäure-Methylbetaïn*, $C_{11}H_9NO_2$, durch Umsetzung der eben beschriebenen Halogenmethylate in wässeriger Lösung mit Silber-

---

[1]) JB. f. 1880, 843 f.

oxyd gewonnen, bildet feine, farblose, glänzende, bei 236° unter lebhafter Zersetzung schmelzende, in Aether und Chloroform unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln von intensiv bitterem Geschmack. Seine wässerige Lösung reagirt neutral und giebt beim Erwärmen mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Die *Methylencinchoninsäure*, $C_9H_6(COOH)N{=}CH_2$, wird durch vorsichtige Umsetzung einer concentrirten Lösung des Cinchoninsäure-Methylbetaïns unter Eiskühlung mit concentrirter Kalilauge, Ueberschichten der rothbraunen Lösung mit Aether, Ansäuern unter fortgesetzter Eiskühlung mit Salzsäure und Verdunsten der wasserfreien, ätherischen Lösung im Vacuum in gelben, bei 210° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln erhalten und geht beim Kochen mit Wasser in die *Methylencinchoxinsäure*, $[C_9H_6(COOH)N{=}CH_2]_2O$, über, welche in Aether und Chloroform nicht, in kaltem Wasser kaum löslich ist, aus Alkohol oder Eisessig, worin sie sich leicht löst, in glänzenden, meist rosettenförmig vereinigten Nadeln, aus heifsem Wasser in langen, biegsamen, farblosen, bei 249° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sowie in glasglänzenden Säulchen und Nadeln sublimirt. Ihr *Natriumsalz*, $(NaCO_2C_9H_6NCH_2)_2O \, . \, 10\,H_2O$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bernsteingelbe, bis über zolllange, durchsichtige Säulen, welche an der Luft allmählich verwittern. Das *Kaliumsalz*, $(KCO_2C_9H_6NCH_2)_2O \, . \, 3\,H_2O$, krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln. Das *Silbersalz*, $(AgCO_2C_9H_6NCH_2)_2O$, wird als weifses, ziemlich lichtbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Das *Cinchoxinsäure-Jodäthylat*, $C_9H_6(COOH)N \, . \, C_2H_5J$, entsteht beim Erhitzen der beiden Componenten im geschlossenen Rohre auf 130 bis 140°. Es bildet gegen 200° unter Zersetzung schmelzende, schöne, orangerothe Nadeln (aus Alkohol krystallisirt) oder orangerothe, kurze Prismen (aus Wasser krystallisirt) und wird durch Behandeln mit Silberoxyd in das *Cinchoxinsäure-Aethylbetaïn*, $C_9H_6(CO_2)NC_2H_5 \, . \, 2\,H_2O$, umgewandelt, welches in prachtvollen, glasglänzenden, farblosen Krystallen erhalten wird, bei 90 bis 92° im Krystallwasser, sowie im wasserfreien Zustande bei 199° unter Zersetzung schmilzt. Die wässerige Lösung dieses Aethylbetaïns

schmeckt unangenehm bitter und giebt mit Eisenchlorid erwärmt eine intensiv rothe Färbung. Beim Behandeln der Verbindung mit wässeriger Kalilauge oder Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure erhält man die *Aethylidencinchoninsäure*, $C_9H_6(COOH)N{=}CH(CH_3)$, aus Aether krystallisirt in bronzegelben, durchsichtigen, glänzenden, soliden, meist zu krustenartigen Stücken in einander gewachsenen Prismen. Dieselbe wird durch Oxydation an der Luft in die in schönen, farblosen, silberglänzenden Nadeln krystallisirende, in langen, weifsen Nadeln sublimirende, bei 206° schmelzende, in Alkohol und Chloroform lösliche, in Wasser und Aether fast unlösliche *Aethylidencinchoxinsäure*. $(C_{12}H_{11}NO_2)_2O$, umgewandelt. Das *Natriumsalz*, $C_{24}H_{20}N_2O_5Na_2 . xH_2O$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, aus undeutlichen Nadeln bestehende, an der Luft schnell verwitternde, glanzlose Krusten. Das ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht lösliche *Kaliumsalz* krystallisirt in farblosen, aus kurzen, kleinen, durchsichtigen, glänzenden Prismen zusammengesetzten, warzenartigen, nicht verwitternden Aggregaten. Das *Silbersalz*, $C_{24}H_{20}N_2O_5Ag_2$, ist ein ziemlich lichtbeständiges, krystallinisches Pulver. *Cinchoninsäure-Brompropylat*, $C_{10}H_7NO_2 . C_3H_7Br$, durch Erhitzen der beiden Componenten im geschlossenen Rohre auf 160 bis 180° dargestellt, bildet in Alkohol und Wasser leicht lösliche, bei 218° unter Zersetzung schmelzende, feine, seideglänzende, farblose Nadeln; es wird durch Kochen mit Wasser nicht dissociirt. Die Versuche, Isobutylbromid und Amyljodid mit Cinchoninsäure zu addiren, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnifs.

G. Goldschmiedt und F. Schranzhofer[1]) haben die Untersuchung von Goldschmiedt und Strache[2]) über *Papaverinsäure* fortgesetzt. Nach Ihnen entsteht das *Papaverinsäureanhydrid*, $C_{16}H_{11}NO_6$, beim Kochen der bei 100° getrockneten Papaverinsäure mit Essigsäureanhydrid. Es bildet zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen, welche bei 169 bis 170° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Der *Papaverinsäure-Monomethyläther*, $C_{17}H_{15}NO_7$, durch Kochen von Papaverinsäureanhydrid mit Methyl-

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 697. — [2]) JB. f. 1888, 2259; f. 1889, 1993.

alkohol dargestellt, zeigt ein nur schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen in der Capillare bei 152° deutlich gelb färbt und bei 153° schmilzt. In siedendem Wasser löst er sich, ohne Zersetzung zu erleiden. Der analog erhaltene *Papaverinsäure-Monoäthyläther*, $C_{18}H_{17}NO_7$, krystallisirt in weifsen, atlasglänzenden, bei 187 bis 188° schmelzenden Nädelchen. Wird der Ester in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, so erhält man statt des Ammoniumsalzes der Aethersäure das daraus durch Verseifung entstehende *papaverinaminsaure Ammonium*, $C_{16}H_{18}N_3O_6$, welches auch durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Benzollösung von Papaverinsäureanhydrid gewonnen wird und einen weifsen, krystallinischen Körper vorstellt. Aus dem papaverinaminsauren Ammonium Papaverinsäureïmid darzustellen, gelang nicht. Das *papaverinaminsaure Silber*, $(CH_3O)_2C_6H_3-CO-C_5H_3N(-CONH_2, -COOAg)$, krystallisirt in lichtbeständigen Nadeln. — Das *anilpapaverinsaure Anilin*, $C_{28}H_{25}N_3O_6$, durch Erhitzen von Papaverinsäureanhydrid (3 g) mit Anilin (11 g) dargestellt, fällt aus allen Lösungsmitteln (Aethyl- und Methylalkohol, Aether, Chloroform, Benzol) amorph aus, sintert beim Erhitzen im Capillarrohre bei 107° zusammen und schmilzt bei 119°. Aus demselben das Papaverinsäurephenylimid zu erhalten, gelang nicht.

Guido Goldschmiedt und Rud. Jahoda[1]) wiesen in einer Mittheilung über die *Ellagsäure* darauf hin, dafs die von Zoelffel[2]) veröffentlichten Resultate Seiner Versuche über Ellagsäure nicht völlig mit den von Barth und Goldschmiedt[3]) früher erhaltenen Resultaten ihrer Arbeiten über diese Säure übereinstimmen. Bezüglich des Wassergehaltes der Ellagsäure fand Zoelffel übereinstimmend mit Barth und Goldschmiedt, dafs der bei 100° getrockneten Verbindung die Formel $C_{14}H_6O_8$ zukomme. Während aber Zoelffel übereinstimmend mit H. Schiff[4]) das Acetylderivat der Ellagsäure als eine Tetraacetylellagsäure

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 49; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 60. — [2]) JB. f. 1891, 2210. — [3]) JB. f. 1878, 819; f. 1879, 728 ff. — [4]) JB. f. 1873, 638.

auffafste, hatten Barth und Goldschmiedt diese Verbindung für eine Pentaacetylellagsäure erklärt. Die Ersteren wiesen nun nach, dafs allein durch die Analyse der Acetylverbindung die Frage nach der Anzahl der Hydroxylgruppen in der Ellagsäure nicht gelöst werden könne. Sie stellten daher die Benzoylverbindung der Ellagsäure dar und erhielten dieselbe in Form eines gelblichweifsen, sehr lockeren, krystallinischen, zum Unterschied von der Ellagsäure, auf dem Platinblech leicht schmelzenden Pulvers. Sodann wurde nachgewiesen, dafs diese Verbindung die *Tetrabenzoylverbindung* der Ellagsäure ist, und dafs dieselbe auf keine Weise noch ein fünftes Benzoyl aufnimmt. Hiernach erscheint es im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs in der Ellagsäure nur vier Hydroxyle enthalten sind, und nicht fünf, wie Barth und Goldschmiedt seinerzeit angenommen haben.

J. Herzig[1]) hat Seine Untersuchungen[2]) über *Euxanthon* und *Euxanthonsäure* fortgesetzt. Die nach dem Verfahren von Graebe[3]) dargestellte Euxanthonsäure wurde zum Beweise, dafs in der That vier Hydroxyle, wie angenommen wird, in ihr enthalten sind, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die *Acetyleuxanthonsäure*, $C_{13}H_6(OC_2H_3O)_4O$, übergeführt, welche weifse, bei 118 bis 119° (uncorr.) schmelzende Blättchen bildet und bei der Verseifung mit Schwefelsäure nicht Euxanthonsäure, sondern Euxanthon liefert. Während sich hierin die Euxanthonsäure dem letzteren ähnlich verhält, ist dies beim Alkyliren nicht mehr der Fall. Beim Behandeln der Euxanthonsäure mit Kali und Jodäthyl erhält man nämlich stets nur die weifse, in Kali unlösliche *Tetraäthyleuxanthonsäure*, $C_{13}H_6O(OC_2H_5)_4$, welche in weifsen, bei 93 bis 95° schmelzenden Blättchen oder platten Nadeln krystallisirt, und daneben nur in ganz geringer Menge einen in Kali unlöslichen, gelben Ester. Gegen die Annahme einer gleichen Structur bei den Körpern der Euxanthon- und Quercetingruppe spricht ihr verschiedenes Verhalten gegen Kali. Während nämlich alle bis jetzt untersuchten Abkömmlinge des

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 611; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 388. — [2]) JB. f. 1891, 1522 ff. — [3]) JB. f. 1889, 1574 ff.

Quercetins sich mit wässerigem oder alkoholischem Kali sowohl als solche, als auch in ihren Alkylderivaten in dem Sinne zersetzen, daſs sich ein Phenol und eine Oxysäure resp. deren Alkylderivate bilden, konnte eine solche Spaltung weder bei dem Euxanthon, noch bei der Euxanthonsäure und der Tetraäthyleuxanthonsäure nachgewiesen werden. Während das Euxanthon sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin verbindet, giebt die Euxanthonsäure beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat ein in Wasser fast unlösliches, in weiſsen Nadeln krystallisirendes, bei 233 bis 235° schmelzendes *Oxim* und mit Phenylhydrazin eine aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkte 203 bis 205° krystallisirende *Phenylhydrazinverbindung.* Nachdem Obiger durch Umwandlung von Euxanthon in Diäthyleuxanthon, sowie hiernach in weiſses Monoäthyleuxanthon und ferner durch Ueberführung des weiſsen Monoäthyleuxanthons in Diäthyleuxanthon, sodann in gelbes Monoäthyleuxanthon gezeigt, daſs alle diese Verbindungen vom Euxanthon deriviren, wurde schlieſslich noch das *Acetylderivat des weiſsen Monoäthyleuxanthons*, $C_{13}H_6O_2(OC_2H_5, OC_2H_3O)$, in weiſsen, bei 164 bis 166° schmelzenden Nadeln erhalten.

G. B. Negri[1]) bestimmte die *Krystallform der Cantharsäure und einiger ihrer Derivate.* Die bei 274 bis 275° schmelzende *Cantharsäure*, $C_{10}H_{12}O_4$, krystallisirt rhombisch, ihr Axenverhältniſs ist $a:b:c = 0,96218:1:0,68658$. Das bei 185° schmelzende *Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Cantharsäure*, $C_{10}H_{13}O_3N$, krystallisirt monoklin; sein Axenverhältniſs ist $a:b:c = 0,911698:1:0,664854$, der Winkel $\beta = 83^0 06' 14''$. Das bei 166° schmelzende *Oxim der Cantharsäure*, $C_{10}H_{13}O_4N$, krystallisirt ebenfalls monoklin, mit dem Axenverhältniſs $a:b:c = 1,077243 : 1 : 1,240174$; der Winkel $\beta = 87^0 01'$. Das bei 77 bis 78° schmelzende *Isocantharidin*, $C_{10}H_{12}O_4$, endlich krystallisirt monoklin und zeigt das Axenverhältniſs $a:b:c = 1,027252:1:1,79472$. Der Winkel β ist $= 59^0 0' 26''$.

S. Cannizzaro und P. Gucci[2]) berichteten über einige

[1]) Chem. Centr. 1892a, 377. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 149.

Derivate der Photosantonsäure. Sie fanden, dafs diese schon von Villavecchia[1]) beschriebene und bereitete Säure in alkoholischer Lösung beim Behandeln mit Salzsäure unter Bildung eines sehr unbeständigen, chlorirten Esters als Zwischenproduct zwei isomere *Dehydrophotosantonsäuren*, eine active und eine inactive, liefert. Zu dem Ende wurde eine Lösung von Photosantonsäure (25 g) in Alkohol von 90° in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt, das Reactionsproduct mit Sodalösung gewaschen, mit Aether extrahirt, der nach dem Abdestilliren des letzteren verbleibende Rückstand mit alkoholischer Natronlauge verseift und das Verseifungsproduct mit Salzsäure zersetzt. Die beiden so erhaltenen isomeren Dehydrophotosantonsäuren werden schliefslich durch fractionirte Krystallisation aus Aether getrennt, wobei die active Modification zuerst auskrystallisirt. Diese *active Dehydrophotosantonsäure* krystallisirt in dicken Prismen, schmilzt bei 138,5 bis 139° und hat das specifische Drehungsvermögen $\alpha_D = +48,31$. Die *inactive Dehydrophotosantonsäure* krystallisirt in Rhomboëdern und schmilzt bei 134,5 bis 135,5°. Beide Säuren lösen sich sehr leicht in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, woraus sie in undurchsichtigen, weifsen Nadeln krystallisiren. Durch Behandeln mit Salzsäure wird die active Säure in die inactive übergeführt. Sowohl die active als auch die inactive Säure gehen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder auch bei der Destillation bei 290 bis 300° in die gleiche *Säure*, und zwar der Formel $C_{15}H_{20}O_4$ über. Dieselbe ist eine zweibasische Säure, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in sehr harten, bei 133,5 bis 134,5° schmelzenden Wärzchen, verhält sich gegen das polarisirte Licht inactiv und erscheint als eine dritte Modification der Dehydrophotosantonsäure. Alle drei Säuren geben bei der Destillation mit Aetzbaryt einen, d. h. den gleichen Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{20} = C_{15}H_{20}O_4 - 2\,CO_2$. Dieser Kohlenwasserstoff und die drei Modificationen der Dehydrophotosantonsäure liefern bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine einbasische *Säure* von der Formel $C_{11}H_{10}O_4$, welche als *Dimethylphtalid-*

[1]) JB. f. 1885, 1735 f.

carbonsäure aufzufassen ist. Dieselbe bildet weifse, mehrere centimeterlange, bei 205 bis 206° schmelzende Nadeln; ihr *Aethylester* krystallisirt in weifsen, bei 105 bis 106° schmelzenden Prismen. Diese Dimethylphtalidcarbonsäure reagirt weder mit Essigsäureanhydrid, noch mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, Jod und rothem Phosphor im geschlossenen Rohre auf 180 bis 190° nimmt sie 2 Atome Wasserstoff auf und geht dabei in eine weifse, bei 236 bis 236,5° schmelzende, ein Pulver vorstellende Verbindung über, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wieder Dimethylphtalidcarbonsäure liefert. Bei der trockenen Destillation mit Aetzbaryt wird die Dimethylphtalidcarbonsäure in Aceton und Isophtalsäure gespalten.

A. Gautier [1]) berichtete über *Ampelochroïnsäuren*. Nachdem Er schon in den Jahren 1877 und 1878 [2]) nachgewiesen, dafs jede europäische Rebensorte eine oder mehrere für sie specifische Farbsubstanzen, so z. B. der Wein von Gamaz eine ***Farbsubstanz*** von der Formel $C_{20}H_{20}O_{10} = CH[-C_6H_6(OH)_2COOH, -C_6H_2(OH)_3, -C_6H_2(OH)_3]$, der Wein von Carignan eine analoge Substanz von der Formel $C_{21}H_{20}O_{10} = CH{=}C[C_6H_6(OH)_2COOH, -C_6H_2(OH)_3, C_6H_2(OH)_3]$ hervorbringt, und dafs diese, *Oenolinsäuren* genannten, wirkliche Farbgerbsäuren darstellenden Farbsubstanzen schwach saure Eigenschaften besitzen, alle im Molekül analog constituirt sind und in der Kalischmelze sich unter Bildung von 1. Phloroglucin, 2. aromatischen Säuren (meist Protocatechusäure und Hydroprotocatechusäure) und 3. Fettsäuren oder ungesättigten Säuren der Reihen $C_nH_{2n-2}O_2$ oder $C_nH_{2n-2}O_3$ zersetzen: wies Er jetzt nach, dafs diese Farbsubstanzen aus den Blättern in die Weinbeeren übergehen; es gelang Ihm zudem, dieselben aus den Blättern zu isoliren. Zu dem Ende wurden 2 kg gefärbte Blätter der *Carignan*-Weinrebe mit lauwarmem Wasser extrahirt und durch theilweise Fällung mit Bleiacetat zuerst ein blauer, sodann ein tief olivengrüner Niederschlag erhalten, aus welchem

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 823. — [2]) Vgl. die JB. f. 1876, 1038 und f. 1878, 1088 besprochenen Abhandlungen.

letzteren sich wieder zwei verschiedene, die charakteristischen Eigenschaften der Tannine besitzende Farbsubstanzen isoliren liefsen. Die eine, als α-Farbsubstanz bezeichnete Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, während die β-Verbindung darin ziemlich löslich ist. Angesichts ihres Ursprungs, ihrer Färbe- und sauren Eigenschaften wurden diese Verbindungen von Gautier *„Ampelochroïnsäuren“* genannt. Die eine: *α-Ampelochroïnsäure*, welche nach der Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$ zusammengesetzt ist, bildet rechtwinkelige, an zwei Seiten schief abgeschnittene, rubinrothe Tafeln; sie löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, nicht in Aether. Sie verhält sich wie eine zweibasische Säure, bildet ein neutrales, unlösliches, olivengrünes Zinksalz und ein rothes, lösliches, saures Zinksalz, ebenso ein tief grünes, neutrales Bleisalz und ein saures Bleisalz von weinrother Farbe. Die Lösung der Säure röthet Lackmuspapier und wird durch Alkalien braun gefärbt. Durch Kalk- oder Barytwasser wird die α-Ampelochroïnsäure nicht gefällt. Eisensalze geben mit ihr einen schwärzlich grünen, Bleiacetat einen tief grünen, bei 50° sich schwärzenden, Zinkacetat einen schmutzig grünen, Quecksilbernitrat einen tief braunen, Sublimat keinen, Silbernitrat einen gelblichen, sich schnell verändernden Niederschlag. Die α-Ampelochroïnsäure fällt Leimlösungen roth, Cinchoninacetat kastanienbraun und giebt mit Brechweinstein eine rothbraune Trübung, besitzt demnach alle Eigenschaften einer Farbgerbsäure und zugleich die der polyvalenten Phenole, indem sie sich in Gegenwart von Alkali leicht an der Luft oxydirt und mit Bromwasser einen orangegelben Niederschlag giebt. — Die nach der Formel $C_{17}H_{16}O_{10}$ oder $C_{26}H_{24}O_{15}$ zusammengesetzte *β-Ampelochroïnsäure* wird in rothen Krystallen erhalten; ihre wässerige Lösung röthet Lackmuspapier schwach und besitzt einen schwach adstringirenden Geschmack. Sie coagulirt Leimlösung, giebt mit Brechweinstein einen violetten, mit Zinkacetat einen tief grünen, mit Quecksilbernitrat einen schmutzig rothen, mit Kupferacetat einen braunen, mit Silbernitrat einen kastanienbraunen Niederschlag. Eisensalze werden durch sie anfangs schwärzlich violett gefärbt und dann braun gefällt. — Die aus

dem ersten blauen Bleiacetatniederschlage isolirte *γ-Ampelochroïnsäure* ist eine sehr schwache, in Wasser sehr leicht lösliche Säure und krystallisirt in spitzen, unregelmäfsigen Octaëdern; als Pulver ist sie braunroth. Sie hat wahrscheinlich die Formel $C_{17}H_{18}O_{10}$, ist eine Farbgerbsäure, besitzt adstringirenden Geschmack, fällt Leimlösung roth und Cinchoninacetat violett, welche Fällungen sich in der Hitze wieder lösen. Sie giebt mit Quecksilbernitrat einen grünlich graublauen, mit Kupferacetat einen grünen, mit Bleisubacetat einen olivgrünen, mit Eisensalz einen anfangs schwarz violetten, dann braunen, mit Bromwasser den für die Phenole charakteristischen orangegelben Niederschlag. In alkalischer Lösung oxydirt sich diese neue Säure rasch. Hiernach enthalten also die Blätter der Carignanrebe drei verschiedene Farbgerbsäuren, welche aber mit den in den Weinbeeren enthaltenen Farbstoffen, die den Formeln $C_{21}H_{20}O_{10}$ und $C_{22}H_{24}O_{10}$ entsprechen, nicht identisch sind, auf welche indefs die herbstliche Buntfärbung der Blätter zurückzuführen ist.

Sulfosäuren der Fettreihe.

R. Camps[1]) untersuchte das früher von Baumann und Camps[2]) erhaltene *Trimethylentrisulfon*. Dasselbe entsteht aus dem *Trithioformaldehyd* durch Oxydation mit Permanganat neben *Trimethylendisulfonsulfid*. Beide Sulfone lassen sich leicht durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kaliumverbindungen trennen. Das Trisulfon ist ein weifses Krystallpulver, das sich sehr schwer löst und bei 340° noch nicht schmilzt. In Schwefelsäure löst es sich unverändert auf; die Lösung färbt sich beim Erhitzen nicht braun. Dessen *Natriumsalz* krystallisirt in rhombischen, durchsichtigen Tafeln, welche durch die Kohlensäure der Luft angegriffen werden. Das *Kaliumsalz* ist in Lauge und in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Sämmtliche übrigen dargestellten Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes leicht in Wasser löslich.

---

[1]) Ber. 1892, 233. — [2]) JB. f. 1890, 1285.

Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Jodmethyl und Weingeist am Rückflufskühler entstehen Gemenge von di- und trimethylirtem Sulfon, die sich nur äufserst schwer durch fractionirte Krystallisation ihrer Natriumsalze und Kaliumsalze trennen lassen. Diese methylirten Trisulfone unterscheiden sich von dem nichtmethylirten durch ihre Löslichkeit in viel Wasser. Sie bräunen sich bei 340° und sublimiren dann. Durch Behandeln ihres Silbersalzes mit Jodmethyl entsteht kein methylirtes Trisulfon. Dagegen erhält man ein *Hexamethyltrimethylentrisulfon* fast quantitativ, wenn man das Trisulfon mit Jodmethyl und Natronlauge erwärmt. Diese Verbindung ist identisch mit der von Baumann und Fromm [1]) vormals dargestellten. Wird statt Jodmethyl Jodäthyl angewendet, so erhält man bei Abwesenheit von Alkali das *Mono-* und *Diäthyltrisulfon*, die sich jedoch nicht trennen lassen; wird dagegen mit Alkali unter Druck gearbeitet, so resultirt hauptsächlich ein *Hexaäthyltrisulfon* in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 208°. Daneben entstehen geringere Mengen einer *Tetraäthylverbindung*. Die *Dipropylverbindung* schmilzt bei 297°. Ein *Hexapropyltrimethylentrisulfon* wird erst bei tagelangem Kochen erhalten. Es krystallisirt in derben Prismen vom Schmelzpunkte 133°. Es ist ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich. Wird Benzylchlorid mit Lauge und Trisulfon längere Zeit gekocht, so erhält man *Tetrabenzyltrimethylentrisulfon*, in weifsen Nadeln, die bei 171 bis 172° schmelzen. Durch Zusammenreiben des Trimethylentrisulfons mit Brom im Sonnenlicht entsteht ein *Hexabromproduct* vom Schmelzpunkte 146°. Es löst sich in Alkohol unter Zersetzung, ebenso in Ammoniak, kaustischen und kohlensauren Alkalien. Das analoge *Hexachlortrimethylentrisulfon* verhält sich genau wie die Bromverbindung, es schmilzt bei 252°. Ein Jodderivat konnte nicht erhalten werden. — Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dafs das *Trisulfon* sechs gleichwerthige „saure“ Wasserstoffatome besitzt und ihm dementsprechend die Constitutionsformel $[-CH_2-SO_2-CH_2-SO_2-CH_2-SO_2-]$ zukommt.

---

[1]) JB. f. 1889, 1525.

Das neben dem Trimethylentrisulfon entstehende *Trimethylendisulfonsulfid* wurde von Demselben [1]) untersucht. Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nädelchen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es etwas leichter löslich als das Trisulfon. Oberhalb 340° bräunt es sich und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In saurer Lösung wird es nur schwer zum Trisulfon oxydirt, wobei ein Theil völlig verbrannt wird. Concentrirte Schwefelsäure, sowie erhitzte Lauge bewirken völlige Zersetzung der Substanz; beim Auflösen in Alkalien bildet sie keine Salze. Wird das Disulfonsulfid in stark alkalischer Lösung mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht quantitativ das *Dimethyltrimethylendisulfonsulfid.* Dasselbe ist im Allgemeinen leichter löslich als das unsubstituirte Disulfonsulfid. Es verhält sich wie eine neutrale Verbindung, die sich nicht in Alkalien löst und von Brom nicht angegriffen wird. Beim Oxydiren mit Permanganat entsteht daraus *Dimethyltrimethylentrisulfon.* Der Eintritt der beiden Sauerstoffatome bewirkt sofort grofse Reactionsfähigkeit gegen Alkalien, Halogene und Halogenalkyle. Mit Jodmethyl giebt es leicht das oben beschriebene *Hexamethyltrimethylentrisulfon* vom Schmelzpunkte 302°. Mit Brom werden seine vier Wasserstoffatome leicht ersetzt; das erhaltene *Dimethyltetrabromtrimethylentrisulfon*, aus Eisessig umkrystallisirt, bildet feine Nadeln vom Schmelzpunkte 231°. Es ist wenig beständig und zerfällt mit Alkalien sofort. Jodäthyl wirkt auf das Trimethylendisulfonsulfid unter Bildung einer *Monoäthylverbindung* ein. Diese schmilzt bei 280°, ist in heifsem Wasser schwer, leichter in Benzol löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie leicht zersetzt. Vermöge des noch darin vorhandenen sauren Wasserstoffatoms löst sie sich leicht in Lauge, ohne jedoch ein Salz zu bilden. Beim Behandeln mit Bromwasser entsteht daraus *Monoäthylbromtrimethylendisulfonsulfid.* Wird die nicht bromirte Monoäthylverbindung oxydirt, so entsteht ein *Monoäthyltrisulfon.* Dasselbe ist gegen Brom oder Jodmethyl sehr reactionsfähig. Man erhält daraus leicht das *Monoäthylpentamethyltrisulfon*, sowie das *Monoäthylpentabromtrisulfon.* Im

[1]) Ber. 1892, 248.

Disulfonsulfid sind nicht nur zwei, sondern alle sechs Wasserstoffatome durch Halogen ersetzbar. Hierbei entsteht die *Dibromverbindung*, wenn man das Disulfonsulfid in Essigsäure löst und ihm Brom hinzutropft. Dagegen erhält man das *Hexabromtrimethylendisulfonsulfid*, wenn man das Sulfid in Wasser löst und mit Bromwasser behandelt. Das Disulfonsulfid mufs nach diesen Untersuchungen so gebaut sein, dafs zwei Wasserstoffatome an einer besonders beeinflufsten Stelle sich befinden, während die übrigen vier erst reactionsfähig werden, wenn sie durch Eintritt von zwei Sauerstoffatomen gerade so wie die zwei ersten beeinflufst sind. Hierfür giebt folgendes Constitutionsschema ein Bild: $(-CH_2-S-CH_2-SO_2-CH_2-SO_2-)$.

E. Laves [1]) stellte, unter Fortsetzung Seiner früheren [2]) Untersuchungen, einige *Disulfonsulfide* dar und prüfte die Fromm'schen Angaben [3]) hinsichtlich der Umwandlung von Disulfonsulfiden in *Trisulfone*. Durch Oxydation des *Orthothioameisensäure-Phenyläthers* mit Permanganat in saurer Flüssigkeit erhält man [4]) das *Disulfonsulfid*, $CH\equiv[(SC_6H_5),=(SO_2C_6H_5)_2]$, vom Schmelzpunkte 176°. Dasselbe ist in Natronlauge und kochender Natroncarbonatlösung leicht löslich und kann aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt werden. Wird es mit weingeistiger Natronlauge und Benzolsulfochlorid gekocht, so entsteht nicht das zu erwartende Trisulfonsulfid, sondern *Diphenylsulfonmethan* und *Phenyldisulfid*. Der gröfste Theil des verwendeten Disulfonsulfides wird zerstört. Durch concentrirte Salpetersäure tritt heftige Oxydation ein unter Bildung eines stickstoffhaltigen Körpers vom Schmelzpunkte 160°. Wird mit Permanganat in alkalischer Flüssigkeit vorsichtig oxydirt, so erhält man das *Triphenylsulfonmethan*, $CH(SO_2C_6H_5)_3$. Dasselbe krystallisirt aus Chloroform oder Alkohol in weifsen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 215°. Es ist gleich dem von Fromm [5]) dargestellten Diäthylsulfonphenylsulfonmethan, $(SO_2C_2H_5)_2=CH-(SO_2C_6H_5)$, eine Säure, welche mit Metallen gut krystallisirende Salze bildet und beim Kochen essigsaure Salze

---

[1]) Ber. 1892, 347. — [2]) JB. f. 1890, 1523. — [3]) JB. f. 1889, 1864 f. — [4]) JB. f. 1890, 1524. — [5]) JB. f. 1889, 1864.

zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure wirkt darauf nicht ein. Das Wasserstoffatom der Methenylgruppe ist wie beim Disulfonsulfid durch Halogene und Alkyle ersetzbar. Das *Triphenylsulfonchlormethan*, $CCl(SO_2C_6H_5)_3$, durch Einleiten von Chlorgas in die wässerige Lösung des Trisulfons erhalten, ist ein weifses, amorphes Pulver vom Schmelzpunkte 260°, unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wässerige Natronlauge ersetzt in ihm sehr schwer, alkoholische sehr leicht das Chloratom durch Wasserstoff. Das *Triphenylsulfonbrommethan*, $CBr(SO_2C_6H_5)_3$, ist äufserlich der Chlorverbindung ähnlich, zersetzt sich jedoch sehr leicht mit wässeriger Lauge, sowie beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (255°). Eine entsprechende Jodverbindung konnte nicht gefafst werden. Das *Triphenylsulfonmethylmethan*, $C(CH_3)(SO_2C_6H_5)_3$, entsteht in sehr geringer Menge, wenn man auf das unsubstituirte Trisulfon Jodmethyl und alkoholische Natronlauge unter Druck einwirken läfst. Jodmethyl und das Silbersalz des Trisulfons setzen sich zwar um, doch entsteht das methylirte Trisulfon auf diese Weise nicht. Man erhält jedoch diese Verbindung quantitativ durch Oxydation des *Orthothiophenylessigsäureäthers* [1]), $CH_3C(SC_6H_5)_3$. Das Triphenylsulfonmethylmethan bildet weifse Nädelchen vom Schmelzpunkte 182°. Es ist in Wasser und Alkalien unlöslich; concentrirte Schwefelsäure und Eisessig lösen es ohne Veränderung auf. Beim Oxydiren mit Permanganat entsteht daraus *Benzolsulfonsäure* und Essigsäure. — Die Darstellung des *Triäthylsulfonmethylmethans*, $C(CH_3)(SO_2C_2H_5)_3$, durch Oxydation des *Orthothioäthylessigsäure-Aethyläthers* [2]) wurde früher [3]) schon beschrieben. Es bildet glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 140°, die sich in Alkohol und heifsem Wasser lösen und gegen Alkalien grofse Beständigkeit zeigen. — Bei der Oxydation der Reactionsmassen aus Aethyl- resp. Phenylmercaptan und Benzotrichlorid mit Natronlauge konnten keine Trisulfone erhalten [4])

---

[1]) Erhalten durch mehrtägiges Kochen von 3 Mol. Phenylmercaptan mit 2 Mol. Methylchloroform und Natronlauge am Rückflufskühler. — [2]) Aus Aethylmercaptan, Natronlauge und Methylchloroform unter Druck. — [3]) JB. f. 1891, 2330. — [4]) Auch die Orthothiobenzoësäureester konnten aus den Reactionsmassen nicht dargestellt werden.

werden, sondern nur Disulfone. Das eine Mal entstand das von Fromm [1]) beschriebene *Benzylidendiäthylsulfon*, das andere Mal das *Benzylidendiphenylsulfon*. Das letztere bildet aus Alkohol kleine, weifse Nadeln. Das saure Wasserstoffatom darin kann nicht durch Chlor ersetzt werden [2]). Es kann auch aus dem *Phenylmercaptal* des *Benzaldehyds* erhalten werden. — Als Ergebnifs Seiner bisherigen Untersuchungen [3]) stellt Laves fest, dafs die Oxydation der Orthothioameisensäureester anders verläuft als diejenige der entsprechenden Essigsäureester: während letztere Trisulfone liefern, entstehen aus ersteren Disulfonsulfide, wenn Phenylgruppen vorhanden sind, und Disulfon, wenn Aethylgruppen vorkommen [4]). Die Versuche wurden nunmehr auch auf Derivate des *Benzylmercaptans* ausgedehnt. Der *Orthothioameisensäure-Benzyläther*, nach den Angaben von Dennstedt [5]) erhalten, liefert zwei Oxydationsproducte, ein Disulfon und ein Disulfonsulfid, die sich durch fractionirte Krystallisation aus Chloroform trennen lassen. Das eine ist *Dibenzylsulfonmethan*, $CH_2(SO_2C_7H_7)_2$, vom Schmelzpunkte 207°, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol und wässeriger Lauge; es ist identisch mit dem Oxydationsproduct des *Methylenbenzylmercaptals*, $CH_2(SC_7H_7)_2$. Das andere ist *Dibenzylsulfonthiobenzylmethan* vom Schmelzpunkte 214°, leicht löslich in Eisessig, schwer in Chloroform und wässeriger Lauge. — Der *Orthothioëssigsäure-Benzyläther* [6]) liefert bei der Oxydation ebenfalls zwei Producte: das vorwiegende ist ein Trisulfon, das *Tribenzylsulfonmethylmethan*, $CH_3C(SO_2C_7H_7)_3$. Dasselbe krystallisirt aus Chloroform in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 218°, die von concentrirten Säuren beim Erwärmen zerstört werden. Das zweite Oxydationsproduct, ein Sulfonsulfid, das *Benzylsulfonthiobenzylmethylmethan*, $CH_3-CH{=}(-SC_7H_7,$

---

[1]) JB. f. 1889, 1862. — [2]) Siehe Baumann, Ber. 1886, 2808. — [3]) Siehe auch JB. f. 1890, 1523 f. und f. 1891, 2330. — [4]) Ber. 1892, 1070. — [5]) JB. f. 1878, 673. — [6]) Zur Gewinnung des *Orthothioëssigsäurebenzyläthers* erhitzt man *Benzylmercaptan* mit Natronlauge und *Methylchloroform* mehrere Tage lang unter Druck. Der reine Ester bildet weifse, glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkte 46° und ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Gegen Alkalien und verdünnte Säuren ist er sehr beständig; durch concentrirte Säuren wird er jedoch gespalten oder vollständig zersetzt.

$-SO_2C_7H_7$), findet sich nur dann in der Reactionsmasse in grösseren Mengen, wenn der ursprüngliche Ester sehr unrein war. Das Sulfonsulfid bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 151°, die durch Säuren sofort zersetzt werden und in Aether, Benzol und Alkalien unlöslich sind. — Es ergeben sich also auch bei der Oxydation der Benzylester der Orthothioameisensäure und Orthothioëssigsäure Unterschiede hinsichtlich der Bildung von Sulfonen und Sulfonsulfiden.

Derselbe[1]) setzte Seine Untersuchung über *Di-* und *Trisulfone* fort (siehe vorige Abhandlung), im Anschluss an die Arbeiten von Fromm[2]). Er stellte nach der Fromm'schen Vorschrift[3]) *Diäthylsulfonthiophenylmethan*, $(SC_6H_5)-CH=(SO_2C_2H_5)_2$, dar. Dieses Disulfonsulfid ist durch sein Methenylwasserstoffatom stark sauer. Dieser Wasserstoff kann durch Behandeln mit Jodmethyl und Lauge durch die Methylgruppe ersetzt werden. Derart entsteht *Diäthylsulfonthiophenylmethylmethan*, $(SC_6H_5)-CCH_3=(SO_2C_2H_5)_2$, schneeweisse Nadeln, die bei 113° schmelzen. Es besitzt, wie zu erwarten, keine saure Eigenschaften mehr und löst sich daher nicht in Alkalien. — Durch Oxydation des nichtmethylirten Disulfonsulfides erhält man das bereits von Fromm[4]) beschriebene *Diäthylsulfonphenylsulfonmethan*, $(SO_2C_2H_5)_2=CH-(SO_2C_6H_5)$. Dasselbe löst sich leicht in Wasser oder Lauge und treibt Kohlensäure wie Essigsäure aus ihren Verbindungen; sein Schmelzpunkt liegt bei 165°. Sein *Kalisalz* krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen. Dessen *Baryumsalz*, aus Baryumcarbonat durch Kochen mit der Lösung des Trisulfons erhalten, krystallisirt in rhombischen Täfelchen. Das *Silbersalz* entsteht aus der Trisulfonlösung mit frischem Silberoxyd. Leitet man Chlorgas in die wässerige Lösung des Trisulfons, so entsteht das *Diäthylsulfonphenylsulfonmethanchlorid*, $(SO_2C_2H_5)_2=CCl-(SO_2C_6H_5)$. Dasselbe ist schwer löslich in heissem Wasser und wird durch kalte, wässerige Kalilauge weder gelöst noch angegriffen; heisse Lauge führt sofort seine Zersetzung herbei. Das *Bromid*

---

[1]) Ber. 1892, 361. — [2]) JB. f. 1889, 1859 f.; siehe auch JB. f. 1888, 2114. — [3]) JB. f. 1889, 1864. — [4]) l. c.

entsteht analog dem Chlorid, auch besitzt es die gleichen Eigenschaften wie dieses; sein Schmelzpunkt liegt bei 135°. — Das Trisulfon läfst sich auf gewöhnlichem Wege nicht methyliren. Dagegen kann man leicht das *Diäthylsulfonphenylsulfonmethylmethan* erhalten durch vorsichtige Oxydation des oben beschriebenen methylirten Disulfonsulfides. Es bildet feine, weifse Nadeln vom Schmelzpunkte 109°, unlöslich in Wasser und Aether. — Trotz der sauren Eigenschaften des Disulfonsulfides und Trisulfones scheint es nicht möglich zu sein, noch einen weiteren Mercaptanrest oder Sulfonrest einzuführen. — Schliefslich erwähnt Laves noch einige vergebliche Versuche, Verbindungen mit vier Sulfon- resp. Sulfidgruppen am Kohlenstoffatom herzustellen. Durch eine Wiederholung der Gabriel'schen Versuche[1]) unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel konnten keine derartigen Verbindungen erhalten werden. Auch für das von Claësson[2]) beschriebene *Kohlenstofftetraäthylmercaptid* ist die Structur keineswegs nachgewiesen. — Bei einem Versuch, durch Einwirkung des Silbersalzes vom Trisulfonmethan auf das Chlorid desselben zum Hexaphenylsulfonäthan zu gelangen, trat keine Reaction ein.

Rob. Otto und Adelbert Rössing[3]) stellten das von Bunte[4]) entdeckte *äthylthioschwefelsaure Natrium* dar. Die vom Entdecker angegebene Vorschrift lieferte sehr schlechte Ausbeuten. Otto und Rössing änderten dieselbe dahin ab, dafs *Natriumthiosulfat* mit sehr verdünntem Alkohol und *Bromäthyl* mehrere Tage lang bei 80° unter Druck behandelt und die Reactionsmasse nach langsamem Eintrocknen mit Weingeist extrahirt wurde. Die Ausbeute war auch hier gering. Auch nach dem von Spring[5]) angegebenen Verfahren[6]) gelang es nicht, gröfsere Mengen des Bunte'schen Salzes darzustellen. Das fertige Salz erwies sich wenig beständig, indem es in geschlossenen Gefäfsen schon nach wenigen Tagen unter Bildung von Schwefeldioxyd und *Aethyldisulfid* zerfiel. Bei Einwirkung von

[1]) JB. f. 1877, 670. — [2]) Daselbst, S. 520. — [3]) Ber. 1892, 988. — [4]) JB. f. 1874, 201. — [5]) Daselbst, S. 205. — [6]) Einwirkung von Jod auf Natriumäthylmercaptid und Natriumsulfid.

Phosphorpentachlorid auf das fertige Salz glaubte Spring[1]) die Bildung von *Sulfurylchlorid* zu beobachten, während W. Ramsay[2]) dies bestritt. Otto und Rössing führten die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur, sowie unter Erwärmung aus, konnten jedoch in beiden Fällen kein Sulfurylchlorid erhalten.

A. Purgotti[3]) setzte die Untersuchungen von Bunte[4]), Spring[5]) und Legros[6]) über *Alkylhyposulfonsäuren*, C_nH_{2n-1} $-S-SO_3H$, fort, und es gelang Ihm, einige neue Säuren zu gewinnen. *Allylhyposulfosaures Natrium*, $CH_2=CH-CH_2-S-SO_3Na.H_2O$, wurde erhalten durch Auflösen von *Natriumhyposulfit* in Wasser, sowie mehrstündiges Kochen mit einer alkoholischen Lösung von *Allylchlorid*, Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade und Ausziehen des festen Rückstandes mit warmem Alkohol. Der Körper ist in Wasser und warmem Alkohol sehr leicht löslich; er krystallisirt aus letzterem in schönen, glänzenden Täfelchen. Seine wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen; mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid giebt sie weifse Niederschläge. Wird die Lösung mit Salzsäure erhitzt, so scheidet sie ein Oel ab, das bei 90° siedet und alle Eigenschaften des Allylmercaptans besitzt. Wird statt des Allylchlorids *Isopropylchlorid* verwendet, so erhält man *isopropylhyposulfosaures Natrium*. Dasselbe gleicht in Aussehen und Verhalten der Allylverbindung. Seine wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen noch leichter als die des vorigen. Mit *Aethylenchlorür* entsteht das *Natriumsalz der Aethylenhyposulfonsäure*, $NaSO_3-S-CH_2-CH_2-S-SO_3Na$. Dasselbe ist in Wasser und heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Durch Zusatz von Chlorbaryum zur wässerigen Lösung entsteht das *Baryumsalz* der Hyposulfonsäure. *Oxäthylhyposulfonsaures Natrium*, $OHCH_2-CH_2-S-SO_3Na$, aus dem Chlorhydrin des Glycols erhalten, bildet glänzende Krystalle, die sich leicht in Wasser und warmem Alkohol lösen; ihre wässerige Lösung ist einigermafsen beständig beim Kochen. Wird

---

[1]) l. c. — [2]) JB. f. 1875, 616. — [3]) Gazz. chim. ital. 22a, 416. — [4]) JB. f. 1874, 201. — [5]) Daselbst, S. 205. — [6]) Spring und Legros, JB. f. 1882, 996.

eine Lösung von Natriumhyposulfit mit dem Natriumsalz der *Monochloressigsäure* gekocht und dann eingedampft, so scheiden sich nur Kochsalzkrystalle ab. Durch Zusatz von Chlorbaryumlösung entsteht ein Niederschlag von Baryumhyposulfit; wird dieser abfiltrirt, so krystallisirt aus dem Filtrat in der Kälte *acetohyposulfonsaures Baryum*, [$-CH_2-S-SO_3-Ba-COO-$]. Dasselbe ist schwer löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich langsam beim Kochen, leicht auf Zusatz von Salzsäure unter Bildung von *Thioglycolsäure*, $SH-CH_2-COOH$. Aus diesem Baryumsalz entsteht mit Natriumsulfat das *Natriumsalz*; dasselbe ist zerfliefslich. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich. Wird statt des Natriumsalzes der Monochloressigsäure der *Aethyläther* derselben verwendet, so entsteht *äthylacetohyposulfonsaures Natrium* in monoklinen Krystallen. Dasselbe zerfällt bei trockener Destillation in Schwefeldioxyd, Natriumsulfat und *Dithioglycolsäureäther* [1]).

E. Ludwig [2]) untersuchte die Einwirkung von *Schwefelsäure* auf *Methyläthylacroleïn*, im Anschlufs an Seine früheren [3]) Untersuchungen über das Verhalten der schwefligen Säure zu diesem Körper. Wird ein Gemisch von Methyläthylacroleïn und Wasser mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so tritt vollständige Verharzung ein. Wird dagegen das Methyläthylacroleïn unter Eiskühlung zu einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure tropfenweise gefügt und mit Calciumcarbonat neutralisirt, so erhält man erhebliche Mengen vom *Kalksalz* der *Hexenylschwefelsäure*. Dasselbe ist ebenso wie ihr *Baryumsalz* in Wasser sehr leicht löslich. Die diesen Salzen zu Grunde liegende Säure dürfte wohl folgende Structur besitzen: $CH_3-CH_2-CH_2-C[-CH_3, -SO_3H, -CH(SO_3H)_2]$. Beim Behandeln mit Aetzkali wird erst in Temperaturen oberhalb 100° Schwefelsäure abgespalten. Bei der trockenen Destillation mit Aetzkalk entsteht eine alkoholische Flüssigkeit und schwefelsaurer Kalk.

---

[1]) Claësson, JB. f. 1881, 678. — [2]) Ber. 1892, 1409. — [3]) JB. f. 1888, 1538.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

F. Krafft und A. Roos[1]) stellten eine Reihe von *Alkylestern aromatischer Sulfonsäuren* dar. Sie erhielten dieselben aus den *Sulfochloriden* durch Mischen mit einem Ueberschuſs der betreffenden Alkohole in der Kälte und Eingieſsen in Eiswasser nach mehrtägigem Stehenlassen. Der *Benzolsulfosäure-Methyläther*[2]) ist ein wasserhelles, farb- und geruchloses Oel, das unter 15 mm Druck bei 150° völlig unzersetzt siedet. Der *Aethylester*[3]) siedet unter gleichem Druck bei 155 bis 156°; er ist farblos und nahezu geruchlos. Der *Propylester*[4]) braucht zu seiner Darstellung etwas längere Zeit als die anderen, entsprechend seinem höheren Molekulargewicht; er siedet vollkommen unzersetzt bei 162 bis 163° unter 15 mm Druck. — Wird *p-Toluolsulfochlorid* mit Aethylalkohol in derselben Weise condensirt, so entsteht der *p-Toluolsulfosäure-Aethyläther*, der zuerst von Jaworsky[5]) in der gleichen Weise erhalten wurde. Das Sulfochlorid siedet unter 15 mm Druck bei 145 bis 146°. Der Ester bildet groſse Krystalle, die bei 32 bis 33° schmelzen und bei 173° sieden. Der Siedepunkt ist hier wie bei den folgenden Angaben unter vermindertem Druck (15 mm) bestimmt. Aus *p-Monochlorbenzolsulfochlorid* (Schmelzpunkt 53°, Siedepunkt 141°) entsteht mit Methylalkohol *p-Monochlorbenzolsulfosäure-Methyläther*, der bei 50,5° schmilzt und bei 165 bis 166° siedet. Der *Aethylester* siedet bei 171 bis 172° und schmilzt bei 25 bis 25°; er zeigt auffallende Neigung zum Ueberschmelzen. Der *p-Monobrombenzolsulfosäure-Methyläther* siedet bei 176° und schmilzt bei 60°, der *Aethylester* bei 181 bis 182° resp. bei 39,5°. Das *p-Monobrombenzolsulfochlorid* schmilzt bei 75° und siedet bei 153°. Aus *β-Naphtalinsulfochlorid* (Schmelzpunkt 76 bis 77°, Siedepunkt 201°) erhält man den

---

[1]) Ber. 1892, 2255. — [2]) Beschrieben von Hübner, JB. f. 1894, 1325. — [3]) Beschrieben von Hübner, l. c., von Otto und Rössing, JB. f. 1886, 1545. — [4]) Hübner, l. c. — [5]) JB. f. 1865, 542.

Sulfosäure-Methyläther in Krystallen vom Schmelzpunkte 53 bis 54° und dem Siedepunkte 224 bis 225°. Der *Aethylester* ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Das *α-Naphtalinsulfochlorid* siedet bei 194 bis 195°. Dessen *Sulfosäure-Methyläther* schmilzt bei circa 75° und siedet bei 214°.

M. Lachaud und Ch. Lepierre [1]) dehnten Ihre Untersuchungen über die *Oxydation und Sulfonirung mit schmelzendem Ammoniumdisulfat* auch [2]) auf *organische Verbindungen* aus. Sie fanden, dafs z. B. Naphtalin, Pyridin, Anilin, Resorcin, Hydrochinon etc. sich in geschmolzenem Ammoniumdisulfat auflösen und dafs die Schmelze nach dem Erkalten von Wasser zu einer klaren Flüssigkeit aufgenommen wird. Schon aus dieser letzteren Erscheinung geht hervor, dafs die Körper chemisch verändert worden sind. Reines *Anilin* liefert einen schwarzen, in Wasser löslichen, amorphen Körper, der sich nicht in Alkohol löst; aufserdem entsteht ein violetter und ein blauer *Farbstoff*. Aus käuflichem Anilin erhält man, je nach der Dauer des Schmelzens, rothe, violette, blaue oder schwarze wasserlösliche Farbstoffe in allen Uebergangsstufen. Während sich die rothen und violetten Farbstoffe in saurem und ammoniakalischem Amylalkohol lösen, ist dies bei den übrigen nicht der Fall; vielleicht kann man die ersteren als sulfonirte Oxydationsproducte des Anilins auffassen, während die anderen durch das längere Erhitzen sich condensirt haben und durch tiefgehende Sulfonirung wasserlöslich geblieben sind.

F. Krafft und E. Bourgeois [3]) stellten *ätherschwefelsaure Salze* und *Imidosulfonsäuren* dar. Als Ausgangsmaterial diente die *Amidosulfonsäure*, H_2N-SO_3H, die nach dem Verfahren von Raschig [4]) gewonnen wurde. Diese letztere Säure bildet leicht mit Wasser in der Wärme Ammoniumdisulfat. Löst man sie statt in Wasser in absolutem Alkohol unter mehrstündigem Erhitzen auf, so resultirt *äthylschwefelsaures Ammonium* in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 99°. Dasselbe ist äufserst

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 649. — [2]) Dieser JB., S. 739 f. — [3]) Ber. 1892, 472. — [4]) JB. f. 1887, 415.

hygroskopisch und löst sich nicht in absolutem Aether. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erhält man Ammoniumdisulfat neben Aethylen. Nimmt man statt des gewöhnlichen Alkohols trockenen Methylalkohol, so erhält man *methylschwefelsaures Ammonium* in feinen Blättchen, die bei 135° schmelzen. Das *isobutylschwefelsaure Ammonium* schmilzt bei 215° unter Bildung von Isobutylen. Durch Einwirkung von *Benzalchlorid* auf die Amidosulfonsäure bei 120° unter Luftverdünnung und Fernhaltung von Wasserdampf entsteht die *Benzenylimidosulfosäure*, $C_6H_5CH=N-SO_3H$. Dieselbe zersetzt sich schon bei Gegenwart von Spuren feuchter Luft in Benzaldehyd und Amidosulfonsäure; sie unterscheidet sich dadurch sehr wesentlich von den Amidosulfonsäuren $R_1R_2N-SO_3H$. — Schliefslich erwähnen Dieselben noch eine interessante Zersetzung, wobei Amidosulfonsäure als Zersetzungsproduct neben anderen (Diacetamid) auftritt, nämlich bei der Einwirkung von Wasser auf das Reactionsproduct von *Acetonitril* mit rauchender Schwefelsäure. — Auch durch Einwirkung von *schwefliger Säure* auf die alkoholische Lösung von *Acetoxim* wurde ein Derivat der Amidosulfonsäure erhalten, die *Dimethylmethylenimidosulfonsäure*, $(CH_3)_2C=N-SO_3H$, im Gegensatz zum Ergebnifs von M. Schmidt[1]). — Die Arbeiten werden fortgesetzt.

H. Limpricht[2]) beschrieb eine *m-Nitrosobenzolsulfosäure*, sowie deren Herstellung und Salze. Er nahm hierin die Anwesenheit der Nitrosogruppe an, weil die Säure die Liebermann'sche Reaction zeigte. Später stellte sich jedoch heraus [3]), dafs nicht eine Nitrososulfonsäure, sondern eine *Nitrosulfinsäure* vorlag. Alle bisher dargestellten Nitrosulfinsäuren zeigen die Reaction mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure. Man erhält das *Natriumsalz* der obigen *m-Mononitrobenzolsulfinsäure*, indem man in eine concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Natrium das Chlorid der m-Nitrobenzolsulfonsäure einträgt, auf dem Wasserbade möglichst einengt und den Rückstand mit Alkohol extrahirt. Ihr Natriumsalz ist leicht in Alkohol und Wasser löslich; seine wässerige Lösung scheidet mit Permanganat sofort Braunstein ab

---

1) JB. f. 1891, 1242. — 2) Ber. 1892, 75. — 3) Daselbst, S. 3477.

unter Bildung von m-Nitrobenzolsulfonsäure. Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässerigen Lösung bildet sich das *Silbersalz* in feinen, schwach gelblichen Nadeln, die in kochendem Wasser ohne Zersetzung löslich sind. Das *Baryumsalz* bildet lange, weiſse Nadeln, die auf dem Platinblech beim Erhitzen verpuffen. Die *freie Säure* wird aus dem Silbersalz mit Salzsäure erhalten; sie krystallisirt in weiſsen Nadeln. — In gleicher Weise entstehen *o-* und *p-Mononitrotoluolsulfinsäure*, sowie *Mononitronaphtalinsulfinsäure*. — Blomstrand [1]) hat übrigens auch schon die Bildung von Toluolsulfinsäuren bei der Behandlung von Toluolsulfonchlorür mit Natriumsulfit beobachtet.

R. Otto und E. Heydecke [2]) führten die Untersuchung des von Otto und Rössing [3]) dargestellten *Aethylenäthers* der *Benzolthiosulfosäure* fort. Durch Einwirkung von Brom entsteht aus ihm *Aethylendisulfosäure* und *Benzolsulfosäure*, die durch Ueberführen in die Chloride und Reduction mit Zink als solche identificirt werden können. Wird statt der Benzolthiosulfosäure die *p-Toluolthiosulfosäure* mit *Aethylenbromid* in Reaction gebracht, so entsteht der *Aethylenäther* der *p-Toluolthiosulfosäure*. Derselbe bildet dünne, blätterige Krystalle, die bei 76 bis 77° schmelzen und sich leicht in kochendem Alkohol oder Benzol lösen. Durch Kalilauge wird eine Verseifung des Esters bewirkt, und zwar vollzieht sich die Zersetzung in zwei Phasen: zunächst entstehen Toluolsulfinsäure, Aethylendisulfinsäure und Aethylenmercaptan; das letztere reagirt alsdann mit intactem Thioäther unter Bildung von *Diäthylentetrasulfid* und neuen Mengen von Toluolsulfinsäure. Das *Diäthylentetrasulfid* erhält man auch aus dem Ester durch Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Schwefelkalium. Der Schmelzpunkt dieses Productes liegt bei 150 bis 156°. Auſserdem entstehen bei obiger Reaction noch Aethylenmercaptan und toluolthiosulfonsaures Kali. Durch nascirenden Wasserstoff wird der Ester zu Aethylenmercaptan und Toluolsulfinsäure, schlieſslich zu *Toluolsulfhydrat (p-Thiokresol)* reducirt. Beim Erhitzen des Thioesters mit Zinkstaub in Alkohol unter Druck entsteht toluol-

[1]) JB. f. 1870, 725. — [2]) Ber. 1892, 1477. — [3]) JB. f. 1887, 1872.

sulfinsaures Zink, sowie die Zinkverbindung des Aethylenmercaptans. Es zeigt sich somit ein ganz analoges Verhalten mit dem Ester der Benzolthiosulfonsäure.

Rob. Otto und Adelbert Rössing[1]) wenden sich in einer vorläufigen Mittheilung gegen die Ausführungen Baumann's[2]) über die Existenz von *Sulfinsäureestern*, die den Sulfonen isomer sind. Sie veröffentlichen die Darstellung eines Sulfinsäureesters, der sich durch seine leichte Verseifbarkeit und Oxydationsfähigkeit auszeichnet. Durch Einwirkung von *Chlorkohlensäure-Methyläther* auf *β-naphtalinsulfinsaures Natrium* in alkoholischer Lösung entsteht in reichlicher Menge der *Methylester* von *β-Naphtylsulfinsäure*. Derselbe krystallisirt aus Petroläther in Aggregaten von prismatischen Krystallen, die sich nicht in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auflösen und bei 44° schmelzen. Concentrirte Kalilauge löst den Ester leicht unter Verseifung. Die aus der Lösung mit Salzsäure fällbare Säure ist identisch mit der schon früher bekannten *β-Naphtylsulfinsäure*. Der Ester wird mit Permanganat aufserordentlich leicht oxydirt und liefert hierdurch bei 53° schmelzende Krystallblättchen, wahrscheinlich den *Methylester* der *β-Naphtalinsulfosäure*. Das mit dem Ester isomere *β-Naphtylmethylsulfon*[3]) bildet glasglänzende Tafeln, die bei 139 bis 140° schmelzen und im Gegensatz zum Ester weder von wässeriger Kalilauge, noch von Permanganat angegriffen werden.

L. Brugnatelli[4]) untersuchte krystallographisch einige von Otto[5]) dargestellte *Sulfonverbindungen*. 1. *Methylphenylsulfon*, $CH_3-SO_2C_6H_5$, zeigt Krystalle, aus Essigäther, von monosymmetrischem System: $a:b:c = 0,8328:1:0,2968$; $\beta = 87° 44'$. Beobachtete Formen (100), (110), (010), (101), ($\bar{1}$01), (141); mit optischer Axenebene senkrecht zu (010). Stark negativ doppelbrechend. 2. *Monochlormethylphenylsulfon*, $CH_2Cl . SO_2C_6H_5$, aus Essigäther krystallisirt, ist asymmetrisch, vom Schmelzpunkt 52 bis 53°. $a:b:c = 1,0793$

---

1) Ber. 1892, 230. — 2) JB. f. 1891, 2038 f. — 3) Dargestellt aus sulfinsaurem Natrium und Jodmethyl. — 4) Zeitschr. Kryst. 20, 601. — 5) Siehe voriges Referat.

: 1 : 1,0950; $\alpha = 98^\circ 39'$, $\beta = 116^\circ 37'$, $\gamma = 69^\circ 32'$. Beobachtete Formen (001), (100), (010), (110), ($\bar{1}$01); mit unvollkommener Spaltbarkeit nach (100). 3. *Monojodmethylphenylsulfon*, $CH_2J . SO_2C_6H_5$, Krystalle aus Essigäther, monosymmetrisch, schmilzt bei 64,5°. $a:b:c = 1,2292:1:0,5647$; $\beta = 89^\circ 8'$. Beobachtet: (001), (010), (110), (011), (211). Es ist vollkommen spaltbar nach (001), mit optischer Axenebene parallel (010) und stark negativer Doppelbrechung. 4. *Monobrommethylphenylsulfon*, $CH_2BrSO_2C_6H_5$, Schmelzpunkt 46 bis 48°, hat monosymmetrisches Krystallsystem, dem vorigen isomorph. $a:b:c = 1,2633:1:0,5685$; $\beta = 89^\circ 21'$. Beobachtet: (001), (010), (110), (011), (211); sonst wie voriges. 5. *Dichlormethylphenylsulfon*, $CHCl_2 . SO_2C_6H_5$, Schmelzpunkt 59°, ist gleichfalls monosymmetrisch; $a:b:c = 0,9951:1:1,0845$; $\beta = 88^\circ 34'$. Beobachtet: (001), (100), (110), (101), ($\bar{1}$01), (122); meist prismatischer Habitus nach der Verticalaxe; Ebene der optischen Axen senkrecht zu (010) und stark positiv doppelbrechend. 6. *Dibrommethylphenylsulfon*, $CHBr_2SO_2C_6H_5$, monosymmetrisch, dem vorigen isomorph, zeigt $a:b:c = 0,9681:1:1,0500$; $\beta = 88^\circ 58'$; beobachtete Formen wie beim vorigen, aufserdem noch (120), ($\bar{1}$02), ($\bar{1}$11); mit einer Spaltbarkeit nach 100. 7. *Methyl-p-tolylsulfon*, $CH_3 -SO_2C_7H_7$, Schmelzpunkt 86 bis 87°, besitzt monosymmetrisches System; $a : b : c = 2,3792 : 1 : 0,7247$; $\beta = 83^\circ 25'$; tafelförmig nach (100). Beobachtet: (100), (001), (110), ($\bar{2}$01), (111); optische Axenebene senkrecht zu (010), mit stark positiver Doppelbrechung. 8. *Monochlormethyl-p-tolylsulfon*, $CH_2Cl-SO_2C_7H_7$, Schmelzpunkt 89°, ist rhombisch, mit $a:b:c = 0,6070:1:0,7865$. Beobachtet: (001), (011), (221), optische Axenebene parallel (010). Positive Doppelbrechung. 9. *Monojodmethyl-p-tolylsulfon*, $CH_2J . SO_2C_7H_7$, Schmelzpunkt 126°, monosymmetrisch, zeigt $a:b:c = 1,3510:1 :0,4091$; $\beta = 86^\circ 42'$; die Winkel: (100), (110), (201), (011); ist farblos, durchsichtig, unvollkommen spaltbar nach (001), mit optischer Axenebene parallel der Symmetrieebene. 10. *Monobrommethyl-p-tolylsulfon*, $CH_2Br . SO_2 . C_7H_7$, Schmelzpunkt 90 bis 92°, monosymmetrisch, ist dem vorigen isomorph. Beobachtet: (100), (110), (201), (001), unvollkommen nach (001) spaltbar; optische Axenebene parallel (010). 11. *Dichlormethyl-p-tolylsulfon*, $CHCl_2$

$SO_2C_7H_7$, Schmelzpunkt 114°, ist rhombisch; $a:b:c = 0,5324:1:0,7912$; beobachtet: (001), (011), (111), (110); farblos, durchsichtig, mit optischer Axenebene parallel (010) und stark positiver Doppelbrechung. 12. *Dibrommethyl-p-tolylsulfon*, $CHBr_2SO_2C_7H_7$, Schmelzpunkt 116 bis 117°, zeigt monosymmetrisches System; $a:b:c = 1,3846:1:1,1036$; $\beta = 64°$; beobachtet: (001), (100), (011), (101), (110), (120). Vorherrschend sind (110) und (011). Unvollkommen ist es nach (100) spaltbar, mit optischer Axenebene senkrecht zu (010).

C. Schall[1]) hat den der Benzolsulfonsäure, $C_6H_5SO_2OH$, isomeren *Sulfosäure-Phenyläther*, $HSO_2OC_6H_5$, in Form seines Natriumsalzes erhalten durch Ueberleiten von trockenem *Schwefeldioxyd* über trockenes *Phenolnatrium*. Die hierbei entstehende Verbindung vermag sich mit Alkyljodiden zu den Phenolestern der Sulfonsäure umzusetzen.

Derselbe[2]) prüfte gemeinsam mit J. Uhl die Eigenschaften des *Natriumsulfosäure-Phenyläthers*[3]). Bei der Behandlung dieses Estersalzes mit Chloriden, z. B. Benzylchlorid, Phosgengas, sowie mit Bromiden reagirt der Ester genau wie Phenolnatrium, indem Schwefeldioxyd frei wird und der einfache Phenyläther entsteht, z. B. *Benzylphenyläther*, *Kohlensäure-Phenyläther*. Läfst man auf das Natriumsalz *Jodoform* bei 180° unter Druck einwirken, so erhält man eine weiche Masse, aus welcher durch Verreiben mit Natriumdisulfit Jod ausgezogen werden kann. Wird der Rückstand mit Wasserdampf übergetrieben, so geht anfangs *Methyljodid* über, später *Methylsulfosäure-Phenyläther*. Der mit Wasserdampf nicht übergehende Rest ist dunkel gefärbt und nach dem Erkalten hart und spröde. Mit Benzol läfst sich noch ein wenig Methylsulfosäure-Phenyläther ausziehen. Wird der hierbei verbleibende Rückstand in heifsem Alkohol gelöst und Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt, so scheiden sich beim Erkalten in reichlicher Menge kleine Krystallblättchen von rothbrauner Farbe ab. Die Obigen nennen den neuen Körper wegen seiner Farbe *Rub-*

---

[1]) Ber. 1892, 1490. — [2]) Daselbst, S. 1875. — [3]) Siehe vorige Abhandlung.

badin. Die Elementaranalyse desselben ergab die Bruttoformel $C_{44}H_{32}S_4O_8$. In Alkohol, Essigäther und Phenol ist das Rubbadin leicht löslich, unlöslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln, sowie in Wasser. Verdünnte Laugen und Ammoniak lösen es mit tief bordeauxrother Farbe; mit Säuren kann das Rubbadin wieder unverändert ausgefällt werden. In geringem Grade besitzt es die Eigenschaft, direct auf Wolle, Seide und Baumwolle zu färben. Beim Erhitzen mit Eisessig in grofsem Ueberschufs liefert es *Diacetylrubbadin* als graugelbes, undeutlich krystallisirtes Pulver, das sich nur in Chloroform, Aceton und Eisessig gut auflöst. Bei längerem Kochen mit Alkohol zerfällt dieses Diacetylproduct in zwei nicht näher bestimmte Körper von der ungefähren Zusammensetzung $C_{24}H_{16}S_2O_6(C_2H_3O)_2$ und $C_{20}H_{16}O_2S_2(C_2H_3O_2)_2$, von denen der erstere in Alkohol löslich, der letztere unlöslich ist. Lässt man auf das Diacetylderivat in Chloroformlösung Brom einwirken, so erhält man ein *Hexabromderivat* des Diacetylrubbadins. Dasselbe ist nur in Essigäther oder schwacher Alkalilösung löslich; durch concentrirte Schwefelsäure wird es verkohlt, durch Salzsäure dagegen nicht verändert. Wird Rubbadin in alkoholischer Kalilauge gelöst und mit Jodmethyl erhitzt, so scheidet sich *Dimethylrubbadin* als dunkel rothbraunes Pulver ab. Dasselbe ist in Chloroform und Essigäther löslich, wird dagegen nicht mehr verändert durch Laugen. Bei der Reduction des Rubbadins in alkalischer oder essigsaurer Lösung mit Zink erhält man eine *Verbindung* $C_{44}H_{34}S_3O_8$, welche sich durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff und Verlust eines Atoms Schwefel von dem ursprünglichen Rubbadin unterscheidet. In Laugen löst sich die Substanz leicht mit brauner Farbe; Alkohol, Essigäther und Aceton nehmen sie leicht, Chloroform und Benzol nicht auf. Ein *Hexanitroderivat* erhält man aus dem Rubbadin durch Eintragen von Salpetersäure in eine Eisessiglösung des Farbstoffes und Fällen der hochrothen Lösung mit Eiswasser. Es hat die Zusammensetzung $C_{44}H_{26}(NO_2)_6S_3O_8$ und bildet ein rothes, feinkrystallisirtes Pulver, das sich in Laugen und Aceton leicht löst. In Essigäther oder Ammoniak aufgenommen färbt es Seide, Wolle und Baumwolle. Bei der Reduction des Nitroderivates entsteht

immer nur ein *Tetranitrodiamidoproduct*, auf welche Weise auch die Reduction vorgenommen wird. Diese Nitroamidoverbindung ist ein schwarzer Körper, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, aufser in Phenol, unlöslich ist. Sie enthält ein Schwefelatom weniger als die Nitroverbindung, also zwei weniger als das Rubbadin. Weder mit Säuren noch mit Alkalien ist sie im Stande, Salze zu bilden. Beim Kochen mit Eisessig bildet sie ein schwarzbraunes *Diacetylderivat*. Wird Rubbadin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und das Product nach dem Verdünnen mit Baryumcarbonat neutralisirt, so erhält man neben Baryumsulfat ein schmieriges, zerfliefsliches Baryumsalz. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus dem Farbstoffe Pikrinsäure neben grofsen Mengen von Schwefelsäure; Permanganat wirkt erst beim Kochen darauf ein. Bei der Destillation mit Zinkstaub erhält man Phenol. Erhitzt man den Farbstoff mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohre, so erhält man neben Schwefelwasserstoff eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher Wasser einen weifsen, flockigen Körper fällt. Derselbe ist nur in Alkalien löslich und enthält Phosphor neben Schwefel. Läfst man auf Rubbadin verdünnte Salzsäure einwirken, so entsteht unter Abspaltung von 2 Mol. Phenol und 2 Mol. Schwefelwasserstoff der *Körper* $C_{32}H_{20}S_2O_8$. Derselbe stellt ein rothbraunes, krystallinisches Pulver vor, das sich oberhalb 300° zersetzt und in Lauge, concentrirter Schwefelsäure, sowie in Alkohol löslich ist. Dieser Spaltungskörper liefert mit Jodmethyl ein *Dimethylderivat*, $C_{32}H_{18}S_2O_8(CH_3)_2$, mit Eisessig ein *Diacetylderivat*, $C_{32}H_{18}S_2O_8(C_2H_3O)_2$. Wird letzteres in Chloroformlösung mit Brom versetzt, so entsteht ein blafsrothes *Tetrabromdiacetylderivat*. Dieses löst sich in Lauge mit violetter Farbe, aufserdem löst es sich leicht in Chloroform. Wird Rubbadin mit Aetznatron im Silbertiegel geschmolzen, so ändert sich die ursprünglich tiefrothe Farbe in Gelbbraun und es schlägt sich der Schwefel als Schwefelsilber nieder. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze fällt auf Zusatz von Säuren eine dunkelbraune Masse. Durch Auskochen mit Wasser kann daraus *Phenol* entfernt werden; die ätherische Lösung des Rückstandes giebt an Natriumdicarbonat

beim Ausschütteln etwas *Salicylsäure* ab. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein zähes Oel, das aus Alkohol mittelst Wasser als ein sandiges, graugelbes Pulver gefällt werden kann. Dasselbe ist unlöslich in Kohlenwasserstoffen, leicht löslich in Alkoholen und Aether. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{12}H_{10}SO_3$ ausgedrückt, sein Schmelzpunkt liegt bei 95,5°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat daraus als graugelbes Pulver. Mit verdünnter Salzsäure im Rohre bildet es ein rothbraunes Pulver, das genau die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz hat, dagegen das doppelte Molekulargewicht; es ist somit durch Behandeln mit Salzsäure derart Polymerisation eingetreten. Beim Schmelzen obigen Pulvers mit Natrium im Glasröhrchen entsteht das von Krafft[1]) aus Thioanilin erhaltene *Dioxydiphenylsulfid*. Dasselbe läfst sich durch Oxydation wieder in den Körper vom Schmelzpunkte 95,5° zurückverwandeln. Dieser letztere, von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}SO_3$, ist somit *Dioxydiphenylsulfoxyd*, $O{=}S{=}[C_6H_4OH]_2$, welches durch Schmelzen mit Natrium analog den Beobachtungen von Colby und Loughlin[2]) sich in Dioxydiphenylsulfid, $S{=}[C_6H_4OH]_2$, umwandelt. Auf Grund dieses Ergebnisses leiten die Ersteren eine Constitutionsformel für die neue Verbindung ab, auf welche [3]) hier nur verwiesen werden kann.

Ch. Lauth[4]) stellte *Diamidosulfobenzid*, $NH_2C_6H_4{-}SO_2{-}C_6H_9NH_2$, dar, indem Er *Sulfobenzid* mit Salpeter-Schwefelsäure nitrirte und das hierbei entstehende *Dinitrosulfobenzid* vom Schmelzpunkte 197° mit Zinn und Salzsäure reducirte. Das Diamin wird aus dem Zinnsalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden; aus heifsem Wasser, Alkohol oder Benzol bildet es Prismen, die bei 165 bis 170° schmelzen. Mit Zink und Schwefelsäure läfst es sich nicht zu p-Amidothiophenol, $SH{-}C_6H_4{-}NH_2$, reduciren, ebensowenig zu Thio- oder Dithioanilin; mit salpetriger Säure sich indefs leicht in Diazoverbindungen überführen, die

---

[1]) JB. f. 1874, 458. — [2]) Umwandlung von Diphenylsulfoxyd in Diphenylsulfid, JB. f. 1887, 1865 f. — [3]) Ber. 1892, 1900 ff. — [4]) Compt. rend. **114**, 1023; Bull. soc. chim. [3] 7, 361.

beim Vereinigen mit den verschiedenen Sulfo- und Disulfonaphtolen, m-Phenylendiamin etc., orange, scharlachrothe und braune Farben liefern, je nachdem eine oder beide Amidogruppen diazotirt und substituirt sind. Auch Tetrazofarbstoffe entstehen, wenn man diazotirt, mit α-Naphtylamin vereinigt, abermals die Amidogruppen sämmtlich oder zum Theil diazotirt und Disulfo-β-naphtol einführt. Die Farben liegen zwischen braun und violett; sie sind zwar sehr schön, dürften sich aber trotzdem nicht für die Technik eignen, da sie Baumwolle nur schlecht färben.

A. W. v. Hofmann und S. Gabriel[1]) untersuchten das früher[2]) von Hofmann erhaltene Einwirkungsproduct von *Jod* auf *Thiobenzamid*, um damit auch die von Wanstrat[3]) u. A. erhaltenen Reactionsproducte von Thiamiden erklären zu können. Für die zu untersuchende Substanz von der allgemeinen Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S$ nahmen Sie die Structur $C_6H_5-C\overset{N-N}{\underset{S}{\lessgtr}}C-C_6H_5$ an. Versuche, den Körper synthetisch durch Erhitzen von *Benzalazin*[4]) mit Schwefel, oder *Thiobenzoësäureanhydrid*[5]) mit Hydrazin zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Durch längere Einwirkung von rauchender Salzsäure auf den Körper in Eisessiglösung unter hohem Druck gelang es, denselben zu spalten. Es resultirten ganz glatt Benzoësäure, Ammoniak und Schwefel. Ein Reductionsversuch mit Zink und Salzsäure wurde nochmals[6]) unter veränderten Bedingungen ausgeführt und auch hier wieder die *Base* $C_{14}H_{14}N_2$ erhalten, die in völlig reinem Zustande bei 77 bis 78° schmolz. Durch Spaltung dieser Base mit Salzsäure im Rohre wurde Benzoësäure, Benzylchlorid und Ammoniak erhalten. Bei der trockenen Destillation lieferte dieselbe *Benzonitril*, *Benzylamin* und *Kyaphenin* vom Schmelzpunkte 229°. Dieser Zerfall erinnert an das Verhalten der Amidine in der Hitze, welche nach Pinner und Klein[7]), sowie nach Bernthsen[8])

---

[1]) Ber. 1892, 1578. — [2]) JB. f. 1869, 607. — [3]) JB. f. 1873, 775. — [4]) Erhalten nach dem Verfahren von Curtius und Say aus *Benzaldehyd* und *Hydrazin*, JB. f. 1889, 1092. — [5]) JB. f. 1868, 576. — [6]) JB. f. 1869, 608. — [7]) JB. f. 1878, 336. — [8]) Daselbst, S. 744 f.

ebenfalls Nitrile liefern. Auf Grund dieser Zersetzung betrachteten die Ersteren die Base $C_{14}H_{14}N_2$ als *benzylirtes Benzenylamidin* und es gelang Ihnen in der That, dieselbe mit synthetisch hergestelltem *Benzylbenzenylamidin* [1]), $C_6H_5-C(NH)-NHCH_2C_6H_5$ oder $C_6H_5C(NH_2, =NCH_2C_6H_5)$, zu identificiren. Es dürfte somit dem ursprünglichen Reactionsproducte von Thiobenzamid und Jod die Formel $C_6H_5C\lt\genfrac{}{}{0pt}{}{N-S}{N}\gt CC_6H_5$ zukommen. Diese Constitutionsformel erklärt leicht die Bildung des Reductionsproductes $C_{14}H_{14}N_2$, sowie die Spaltungsproducte mit Salzsäure. Aufserdem steht die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S$ ihrem ganzen Verhalten nach einer Gruppe von Körpern nahe, die sämmtlich den fünfgliedrigen Ring $-C\lt\genfrac{}{}{0pt}{}{N-S}{N}\gt C-$ besitzen [2]). Dementsprechend könnte man ihr den Namen *Dibenzenylazosulfin* geben, d. h. als geschwefeltes Dibenzenylazoxim, $C_6H_5C\lt\genfrac{}{}{0pt}{}{N-O}{N}\gt CC_6H_5$, betrachten [3]). Im Anschlufs an diesen Stellungsnachweis greifen Hofmann und Gabriel die Untersuchung von D. S. Hector [4]) auf, der aus aromatischen Thioharnstoffen mit Jodlösung Verbindungen von der allgemeinen Formel $(RHN)_2C_2N_2S$ erhielt, in welchen Er den Ring $-C=N-N=C-S-$ annahm. Auf Grund der vorstehenden Untersuchung weisen die Letzteren diese Ringbildung zurück. Bei einem kurzen Reductionsversuch eines Azosulfins, das aus einem disubstituirten Thioharnstoffe, dem *Methylphenylthioharnstoff* vom Schmelzpunkte 107°, nach Hector's Vorschrift dargestellt wurde, liefs sich feststellen, dafs hierbei nicht nur der Schwefel aus dem Molekül heraustritt, sondern dafs auch tiefgehende Zersetzungen vor sich gehen.

H. Limpricht und F. Meyer [5]) untersuchten das *Azobenzol-*, *Hydrazobenzol-* und *Benzidindisulfonamid*. Das *Azobenzoldisulfon-*

---

[1]) Erhalten nach Pinner, JB. f. 1883, 479. — [2]) Siehe Tiemann, JB. f. 1891, 1180. — [3]) Siehe Tiemann und Krüger, JB. f. 1884, 496. — [4]) JB. f. 1889, 683; f. 1890, 748 f. — [5]) Ann. Chem. 268, 130.

amid, $[=N-C_6H_4SO_2NH_2]_2$, schon von Mahrenholz und Gilbert[1]) dargestellt aus *Azobenzoldisulfonchlorür*, mit concentrirtem Ammoniak, entsteht leicht aus dem Hydrazobenzoldisulfonamid durch Oxydation in alkalischer Lösung oder durch Erwärmen mit Salzsäure. Es bildet kleine, gelbe Nadeln, die bei 305° schmelzen und sich in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer lösen. Durch Auflösen in Lauge entstehen daraus *Kalium-* resp. *Natriumverbindungen*, $[=N-C_6H_4SO_2NHK(Na)]_2$, die in Wasser sehr schwer löslich sind und mit Säuren leicht in das Azobenzoldisulfonamid zurückverwandelt werden können. — Das *Hydrazobenzoldisulfonamid* entsteht aus dem vorigen durch Reduction, oder viel einfacher aus dem *m-Mononitrobenzolsulfonamid* durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak. Es krystallisirt in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 248° und ist nur in Aceton oder Essigsäure leicht löslich. Alkalische Silber- oder Kupferlösung werden durch dasselbe reducirt. Seine *Natrium-* und *Kaliumverbindung* oxydiren sich sehr leicht an der Luft. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder beim Behandeln mit dieser Säure unter Druck entstehen aus der Hydrazoverbindung: *Benzidindisulfonamid*, *Azobenzoldisulfonamid* und *Amidobenzolsulfonamid*. Diese letzte Verbindung verhält sich in allen Punkten genau wie dasjenige Sulfonamid, welches aus Nitrobenzolsulfonamid entsteht. — *Benzidindisulfonamid*, $[-C_6H_3NH_2-SO_2NH_2]_2$, entsteht auch aus der Hydrazoverbindung durch Auflösen in Zinnchlorür und Zersetzen der Lösung durch Schwefelwasserstoff. Es bildet rhombische Tafeln oder lange, spröde Nadeln, die bei 278° schmelzen. Mit Kalilauge erhält man daraus ein *Kaliumsalz*, jedoch mit viel weniger Metall, als die Formel $[-C_6H_3NH_2, -SO_2NHK]_2$ verlangen würde. Das *salzsaure Salz*, sowie das *schwefelsaure Salz* bilden leicht lösliche, grofse Prismen. Durch Behandeln derselben mit Amylnitrit entsteht eine *Diazoverbindung*, die sich jedoch bis jetzt nicht rein darstellen liefs.

O. Hinsberg[2]) stellte ein neues Derivat des hypothetischen Salpetersäureamids dar, das am Stickstoff noch ein Wasserstoff-

---

[1]) JB. f. 1880, 910. — [2]) Ber. 1892, 1092.

atom trägt, nämlich das *Benzolsulfonnitramid*, $C_6H_5SO_2NHNO_2$. Dasselbe entsteht beim Eintragen von *Benzolsulfamid* in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit Schwefelsäure und wird aus dem Säuregemisch durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Es bildet grofse, durchscheinende Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether äufserst leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (100°), sowie beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder Essigsäure im Probirröhrchen tritt Abspaltung von Stickoxydul auf und es hinterbleibt Benzolsulfonsäure. Das Gleiche tritt ein beim Erhitzen mit Salzsäure oder Wasser unter Druck. Durch salpetrige Säure oder Schwefelammonium wird das Nitramid nicht verändert; durch Zinnchlorür tritt Reduction ein zum Sulfamid. Das Nitramid reagirt in wässeriger Lösung stark sauer. Beim Neutralisiren mit Aetzkali bildet es ein schwer lösliches *Kaliumsalz*, das sich durch grofse Beständigkeit beim Erhitzen und gegen Oxydationsmittel auszeichnet. Wird das *Silbersalz* des Nitramids mit Jodmethyl und Alkohol zusammengebracht, so entsteht das Romburgh'sche *Benzolsulfonmethylnitramid* [1]) von der Formel $C_6H_5SO_2N=(-CH_3, -NO_2)$; hierdurch ist die Constitution des Silbersalzes festgestellt. — Auch das *Acetamid* läfst sich sehr leicht nitriren.

In Fortsetzung Seiner Arbeiten über *substituirte Benzolsulfamide* [2]) stellte Derselbe [3]) einige neue Repräsentanten dieser Classe dar. Das *Benzolsulfonamidoazobenzol*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4-N=N-C_6H_5$, entsteht aus *Amidoazobenzol* mit *Benzolsulfochlorid* in Benzollösung, oder auch in geringer Menge aus diesen Substanzen beim Schütteln mit wässeriger Natronlauge. Es bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 133°, die leicht löslich sind in Alkohol und Benzol. — *Dibenzolsulfonbenzidin*, $(-C_6H_4NHSO_2C_6H_5)_2$, erhält man aus *Benzidin* und *Benzolsulfochlorid* mit verdünnter Lauge; eine krystallinische, weifse Substanz, nur in heifsem Eisessig löslich, bei 232° schmelzend. — *Monobenzolsulfonbenzidin* kann aus dem rohen dibenzolsulfonirten Benzidin mit Salzsäure aus-

[1]) *Phenylsulfomonomethylnitramid*, JB. f. 1884, 1327. — [2]) JB. f. 1890, 1760. — [3]) Ann. Chem. 272, 229.

gezogen werden. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 160 bis 161° schmelzen. — *Dibenzolsulfondimethylbenzidin* entsteht aus Dibenzolsulfonbenzidin beim Behandeln mit Jodmethyl und Natronlauge; es bildet aus Alkohol farblose Nädelchen vom Schmelzpunkte 179 bis 180°. — Läſst man auf *Dibenzolsulfon-p-phenylendiamin* [1]) bei Gegenwart von Aetzkali Aethylenbromid einwirken, so entsteht das *Dibromdiäthyldibenzolsulfon-p-phenylendiamin.* Eine Verknüpfung der beiden Stickstoffatome durch die Aethylengruppe findet also hier nicht statt. Die Verbindung krystallisirt in weiſsen Prismen vom Schmelzpunkte 192°.

Georg Lagai [2]) ergänzte Seine frühere [3]) Beschreibung der *m-Phenetolsulfosäure*, indem Er die Eigenschaften einiger Salze und des Aethylesters dieser Säure veröffentlichte; zugleich machte Er Angaben über die *o-* und *p*-Phenetolsulfonsäure und einige Derivate derselben. Das *m-phenetolsulfosaure Blei* bildet farblose, glänzende, an der Luft verwitternde Blättchen, das *Anilinsalz* gelbe Nadeln. Das *Sulfosäureanilid*, aus dem Chlorid erhalten, ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 88°. Der *Aethylester*, aus dem Chlorid mit Natriumalkoholat erhalten, ist eine gelbe, ölige, mit Wasserdampf flüchtige Verbindung; bei der Destillation zerfällt er in mercaptanartig riechende Körper. — Das *p-phenetolsulfosaure Kalium*, nach dem Verfahren von Kekulé [4]) erhalten, bildet farblose Prismen; mit Phosphorpentachlorid verwandelt es sich in das Säurechlorid. Dasselbe krystallisirt aus Aether in harten, farblosen Prismen vom Schmelzpunkte 36,5°. Das *Amid* schmilzt bei 149°, das *Anilid* bei 84°. Die *freie Säure*, aus dem Chlorid erhalten, bildet federartige, farblose Krystalle. Bei der Reduction des letzteren mit Zink und Schwefelsäure entsteht das *Sulfhydrat*, $C_2H_5O-C_6H_4SH$, als wasserhelle, übelriechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 232,5°. Es färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure erst gelb, später blau. Mit metallischem Natrium bildet es eine *Natriumverbindung*,

[1]) JB. f. 1891, 2030. — [2]) Ber. 1892, 1836. — [3]) JB. f. 1890, 1985. — [4]) JB. f. 1867, 638.

die bei 45° schmilzt. Dessen *Quecksilberchloriddoppelsalz* ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in silberglänzenden, dünnen Blättchen vom Schmelzpunkte 178°. — Wird das *Phenetol* mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so erhält man nach Opl und Lippmann[1]) ein Gemisch zweier Sulfosäuren. Die eine wurde vom Ersteren mit der p-Phenetolsulfosäure identificirt. Die andere ist die *o-Phenetolsulfosäure*, die sich durch die leichte Löslichkeit ihres Baryumsalzes auszeichnet. Das *Amid* derselben schmilzt bei 142°. — Im Gegensatz dazu leugnet G. T. Moody[2]) die Entstehung jener Orthosulfosäure.

R. Emmerich[3]) beschrieb ein neues Antisepticum, das „*Oxychinaseptol*“ oder „*Diaphterin*“, welches aus *Oxychinolin* und *o-Phenolsulfosäure* (dem sog. *Aseptol* oder der *Sozolsäure*) auf nicht näher beschriebene Weise entsteht. Ein Molekül Oxychinolin soll darin als phenolsulfosaures Salz vorhanden sein; ein zweites ferner in labilem Zustande damit gebunden sein, was ein leichtes Aufspalten ermögliche und die antiseptische Wirkung erkläre. Es tödtet septische, sowie Cholera- und Diphtheriebacterien sehr schnell. — H. Helbing und F. H. Passmore[4]) bezweifeln obige Constitution, halten vielmehr den Eintritt einer Condensation zwischen den Hydroxylgruppen für wahrscheinlich. — Kronacher[5]) empfiehlt das Diaphterin zum Desinficiren der Wunden oder der Hände des Operateurs, da es leicht löslich ist. Ein Nachtheil besteht jedoch darin, dafs eiserne Theile an Instrumenten beim Befeuchten damit schwarz werden und die Wundränder schwarz färben. — R. Emmerich[6]) vertheidigt Seine Ansicht über die Constitution des Oxychinaseptols und vergleicht die Bildung desselben mit derjenigen von Anilinphenolat. Es soll also kein Condensationsproduct, sondern eine salzartige Verbindung vorliegen.

G. Darzens und Dubois[7]) behandelten *Resorcin* in der Kälte mit Schwefelsäure und erhielten *Resorcinmonosulfosäure*,

---

[1]) JB. f. 1869, 443. — [2]) Chem. Soc. J. 1892, 90 (Proc.). — [3]) Chem. Centr. 1892b, 117. — [4]) Daselbst, S. 118. — [5]) Daselbst. — [6]) Daselbst, S. 371. — [7]) Daselbst, S. 320.

die Sie durch das Baryumsalz reinigten. Wird die wässerige Lösung der Säure mit Phtalsäureanhydrid bei 180° behandelt, so entsteht *Fluoresceïn.* Das Resorcin wird zurückgebildet, wenn man das Kalisalz der Sulfosäure mit kohlensaurem Kali schmilzt. Behandelt man dieses Salz mit Jod und Jodsäure, so entsteht *dijodresorcinsulfosaures Kali*, das wegen seines bitteren Geschmackes den Namen *„Picrol“* erhalten hat. Sämmtliche Salze der *Dijodresorcinsulfosäure* sind stark antiseptisch und wirken nicht giftig.

H. Palmer Wynne [1]) stellte die von Neville und Winther [2]) durch Erhitzen von saurem o-Toluidinsulfat erhaltene *o-Toluidinsulfosäure* dar und untersuchte ihre Constitution. Schon von den Entdeckern der Säure war festgestellt, dafs die Sulfogruppe sich in Metastellung zur Methylgruppe befindet, und von Claus und Immel [3]) wurde als wahrscheinlich die Constitution (CH_3 $=NH=SO_3H$) = 1:2:5 bezeichnet. Wynne liefs auf die wässerige Lösung der Säure 1 Mol. Brom einwirken und erhielt dabei die *Brom-o-toluidin-m-sulfosäure.* Dieselbe krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in glänzenden Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Ihre Salze sind leicht löslich. Zu ihrer Charakterisirung wurde sie mit einem Ueberschufs von Brom in wässeriger Lösung behandelt und dadurch das von Claus und Immel [4]) beschriebene *Dibrom-o-toluidin* erhalten. Die Brom-o-toluidin-m-sulfosäure wurde nach dem Sandmeyer'schen Verfahren [5]) in die *Dibromtoluolsulfosäure* übergeführt. Ihr *Baryumsalz* krystallisirt mit $3^1/_2$ Mol. Wasser und ist schwer löslich in heifsem Wasser. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind ebenfalls schwer löslich und krystallisiren in langen, dünnen Nadeln. Das *Säurechlorid* schmilzt bei 93°, das *Bromid* bei 97° und das *Amid* bei 214°. Zum Stellungsnachweis wurde das Kaliumsalz der Dibromtoluolsulfosäure mit syrupöser Phosphorsäure erhitzt und mit überhitztem Wasserdampf die Sulfogruppe abgespalten. Das hierbei entstehende *Dibromtoluol* besafs den Schmelzpunkt 30 bis 31° und lieferte ein Nitroproduct vom Schmelzpunkte 59°. Damit war

---

[1]) Chem. Soc. J. 61, 1036. — [2]) JB. f. 1880, 916. — [3]) JB. f. 1891, 2048. — [4]) l. c. — [5]) JB. f. 1884, 467 f.

dieses Dibromtoluol mit dem *1,2,3-Dibromtoluol* identificirt, sowie bewiesen, dafs die nach Obigem bereitete *Monobrom-o-toluidin-m-sulfosäure* die Constitution [$CH_3:NH_2:Br:SO_3H$ = 1:2:3:5] besitzt, und dafs der *o-Toluidinsulfosäure* die Constitution 1:2:5 zukommt. — Im Anschlufs an diese Untersuchung wurden aus der o-Toluidinsulfosäure *1,2,5-o-Monochlor-* und *1,2,5-o-Monobromtoluolsulfosäure* nach dem Sandmeyer'schen Verfahren hergestellt. Die erstere lieferte ein *Chlorid* vom Schmelzpunkte 65°, ein *Bromid* vom Schmelzpunkte 67,5° und ein *Amid* vom Schmelzpunkte 128°. Das *Chlorid* der letzteren schmolz bei 61°, das *Bromid* bei 63,5° und das *Amid* bei 147°.

Wynne[1]) stellte ferner *Mono- und Dichlortoluole* aus den *Acettoluididen* dar und verwendete hierbei als Chlorirungsmittel das *Sulfurylchlorid.* Dieses Chlorid[2]) scheint für Chlorirungszwecke empfehlenswerth; es lieferte bei der vorliegenden Untersuchung zwar dieselben Producte und auch mit gleicher Ausbeute wie reines Chlor, doch liefs sich mit dem Chlorid in molekularen Mengen arbeiten. I. *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acet-o-toluidid.* Das Toluidid wurde in Schwefelkohlenstoff suspendirt, allmählich mit einer gleichen Menge Sulfurylchlorid versetzt und zum Schlufs die Reactionsmasse erwärmt. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestillirt und der Rückstand zur Abspaltung der Acetylgruppe mit Salzsäure gekocht. Das salzsaure Salz hiernach mit Soda zersetzt, liefs sich mit Dampf destilliren. Die Ausbeute an reinem *Monochlor-o-toluidin* vom Siedepunkte 246° und Schmelzpunkte 29,5 bis 30° betrug 50 Proc. der Theorie. Da Acet-o-toluidid in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, wurde nur ein Theil von dem Sulfurylchlorid angegriffen; so erklärt sich die schlechte Ausbeute. Ein Theil des Chlor-o-toluidins wurde nach der Baeyer'schen[3]) Methode in das Hydrazinsalz übergeführt, sowie dieses durch Kochen mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung und Salzsäure in *Chlortoluol* übergeführt. Hierbei entstand in geringer

---

[1]) Chem. Soc. J. 61, 1042. — [2]) Siehe u. A. Dubois, JB. f. 1866, 283; Weghöffer, JB. f. 1877, 447; Reinhard, JB. f. 1878, 522. — [3]) Haller, JB. f. 1885, 903.

Menge — mittelst Ersatz der Amidogruppe durch Chlor statt durch Wasserstoff — etwas *Dichlortoluol*[1]). Die Constitution jenes *Monochlortoluols* wurde durch Oxydation mit Salpetersäure bestimmt. Es resultirte die m-Chlorbenzoësäure vom Schmelzpunkte 152°. Somit lag m-Chlortoluol vor. Ein anderer Theil des Chlor-o-toluidins wurde nach der Sandmeyer'schen Methode[2]) in *Dichlortoluol* übergeführt. Dasselbe war identisch mit dem von Lellmann und Klotz[3]) erhaltenen *1,2,5-Dichlortoluol*, wie durch Ueberführen in die entsprechende Dichlorbenzoësäure nachgewiesen wurde. Erwähnt mag noch werden, dafs auch eine geringe Menge Trichlortoluol bei der Sandmeyer'schen Reaction entstand. Zur weiteren Untersuchung wurde das 1,2,5-Dichlortoluol in die Sulfosäure übergeführt durch Behandeln mit 10 Proc. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure. Es entstand hierbei nur eine einzige Sulfosäure. Deren *Baryumsalz* stellt kleine, dünne Platten vor, die unter dem Vergröfserungsglas aus kleinen Plättchen und etwas gröfseren Prismen zusammengesetzt erscheinen. Beide Formen lassen sich jedoch durch Krystallisation nicht trennen. In Wasser ist das Salz schwer löslich. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in radialen Gruppen von langen Nadeln; es ist in Wasser leicht löslich. Das *Natriumsalz* bildet lange, dünne Nadeln und ist noch leichter löslich wie das Kaliumsalz. Das *Säurechlorid* bildet grofse, braun gefärbte Tafeln, die bei 43° schmelzen. Das *Amid* schmilzt bei 191°. Aus dem Kaliumsalz wurde durch Hydrolyse mit Schwefelsäure und Wasserdampf reines 1,2,5-Dichlortoluol wiedergewonnen, welches den Siedepunkt 200° zeigte. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruche. II. *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acet-p-toluidid.* Auch dieses Mal liefs Er gleiche Theile des Chlorids und des Toluidids auf einander einwirken. Nach Entfernung des als Lösungsmittel dienenden Schwefelkohlenstoffs wurde die Reactionsmasse mit concentrirter Salzsäure gekocht und dann abgekühlt. Beim Absaugen der Krystalle des salzsauren Chlortoluidins setzte

---

[1]) Siehe Gattermann und Hölzle, diesen JB., S. 1417 f. — [2]) JB. f. 1884, 467 f. — [3]) JB. f. 1885, 723

sich in der Saugflasche ein dunkles Oel ab, in welchem sich noch ein Theil unzersetztes Acetylderivat befand. Das Oel wurde dementsprechend längere Zeit mit Salzsäure ausgekocht und das sich ausscheidende Salz mit Sodalösung zersetzt; durch fractionirte Destillation ferner das sich abscheidende Gemisch von Basen getrennt und dabei neben einem fast farblosen Oel krystalline Massen vom Schmelzpunkte 45 bis 64° erhalten. Das salzsaure Salz des Chlortoluidins wurde ebenfalls mit Sodalösung zersetzt und die Basen fractionirt destillirt. Der Haupttheil siedete bei 226 bis 231°, jedoch wurden auch circa 150 g aufgefangen vom Siedepunkte oberhalb 250°. Aus den salzsauren Mutterlaugen des Chlortoluidins wurde mit Natronlauge ein Gemisch von Basen in Flocken ausgefällt, das ebenfalls durch fractionirte Destillation zerlegt wurde. Dessen gröfserer Theil destillirte bei 203 bis 211°; derselbe erstarrte in der Kälte. Die Fractionen von 211 bis 233° waren flüssig oder halbfest. Wie vorläufige Versuche mit den einzelnen Fractionen der Basen ergaben, war das Hauptproduct der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acet-p-toluidid Monochlor-p-toluidin. Da es nicht möglich war, die Amine zu trennen, wurden die einzelnen Fractionen nach dem Sandmeyer'schen Verfahren in die entsprechenden Chlortoluole übergeführt. Ein Theil des *Monochlor-p-toluidins* von der Fraction 226 bis 231° wurde für sich untersucht. Sein *Acetylderivat* vom Schmelzpunkte 113 bis 113,5° krystallisirt in grofsen, triklinen Prismen mit starkem Glasglanz: $a:b:c = 0,9391:1:0,6438$; $\alpha = 90^\circ 37'$; $\beta = 104^\circ 43'$; $\gamma = 72^\circ 6'$. Die freie Base wurde nach der Baeyer'schen Methode (Haller, l. c.) in das *Chlortoluol* übergeführt und durch Oxydation zu m-Chlorbenzoësäure vom Schmelzpunkte 152 bis 153° als *Metaderivat* bestimmt. Die gesammte Reactionsmasse, die der Hauptsache nach m-Chlortoluidin enthielt, im Betrage von über 3 kg, wurde nunmehr diazotirt und nach der Sandmeyer'schen Methode die Diazogruppe durch Chlor ersetzt. Die Gesammtmenge der Chlortoluole im Betrage von $2^1/_2$ kg, fractionirt destillirt, lieferte gegen 100 g *p-Monochlortoluol* vom Siedepunkte 160 bis 165°, 1500 g bei 205,5 bis 206,5° übergehendes *1,3,4-Dichlortoluol*, 700 g über 206°

siedende Chlortoluole und 170 g zwischen 165 bis 205° siedende Chlortoluole. Zum Zweck ferner der genaueren Charakterisirung wurde 1 Thl. des bei 205,5 bis 206,5° siedenden Dichlortoluols mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, welcher 5 Proc. Anhydrid zugesetzt waren. Nach eingetretener Reaction wurde mit Baryt neutralisirt und die Baryumsalze fractionirt krystallisirt. Sämmtliche Fractionen mit Ausnahme der letzten waren gleich. Diese, aus dünnen, weifsen, büschelförmig gruppirten Nadeln bestehend, entsprach dem Baryumsalz einer *Dichlortoluolsulfosäure*. Das entsprechende *Kaliumsalz* unterschied sich durch seine nur halbdurchsichtigen Krystalle von dem Kaliumsalz der 1,3,4-Dichlorsulfosäure. Das *Baryumsalz* dieser Säure ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in prächtigen, langen Nadeln mit 2 Mol. Wasser. Das *Kaliumsalz* verhält sich in der Form und Löslichkeit seiner Krystalle ähnlich wie das Baryumsalz, ebenso die *Natriumverbindung*. Das *Säurechlorid* bildet aus Petroläther monosymmetrische Krystalle vom Schmelzpunkte 82°; das *Säureamid*, aus alkoholischer Lösung erhalten, schmilzt bei 189°. — Das Gemisch der Chlortoluole, welches das 1,3,4-Dichlortoluol begleitete, wurde ebenfalls sulfonirt; Alles, was sich mit reiner Schwefelsäure nicht sulfoniren liefs, ferner mit 5 Proc. Anhydrid haltiger Säure behandelt und der hierbei übrig bleibende Rest endlich mit 10 Proc. Anhydrid haltiger Säure sulfonirt. A. Einwirkung reiner Säure. Das Gemisch der Baryumsalze wurde fractionirt auskrystallisirt. Zuerst schied sich reiner, dichlormonosulfonsaurer Baryt aus, dann ein Gemisch von mono- und dichlortoluolsulfonsaurem Baryt, das für sich fractionirt wurde, endlich das Barytsalz der Monochlorsulfosäure. Das letztere wurde in zwei Formen erhalten, als sandiges Pulver und in glänzenden Platten; beide Formen lieferten jedoch die gleichen Kalium- und Natriumsalze. B. Einwirkung von 5 Proc. Anhydrid haltiger Schwefelsäure. Die Trennung wurde auch hier durch die Barytsalze ausgeführt. Die Hauptmenge war das Salz der Dichlorsulfosäure; aufserdem wurde hier etwas Chlorbaryum erhalten, welches letztere jedenfalls aus dem zum Ausfällen dienenden Baryumcarbonat stammte. C. Einwirkung von Schwefelsäure

mit 10 Proc. Anhydridgehalt. Das hier erhaltene Barytsalz war sehr schwer in Wasser löslich; durch fractionirte Trennung konnte es in das Salz der *Trichlortoluolsulfosäure* und der Dichlortoluolsulfosäure zerlegt werden. Das sämmtliche, bei allen drei Sulfonirungen erhaltene dichlorsulfosaure Baryum wurde vereinigt, in das Kalisalz übergeführt und dieses mit concentrirter Schwefelsäure und überhitztem Dampf hydrolysirt. Das hierbei erhaltene reine *1,3,4-Dichlortoluol* war eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 207°. Die daraus erhaltene *Dichlorbenzoësäure* besafs den Schmelzpunkt 202°. Das *trichlortoluolsulfosaure Baryum* krystallisirt aus Wasser in charakteristischen Gruppen von vier oder fünf dünnen, gebogenen Tafeln, die an einem Punkt entspringen. Das *Kaliumsalz* ist leicht löslich; aus verdünntem Alkohol bildet es lange, stark glänzende Nadeln. Das *Natriumsalz* ist leicht löslich in Wasser. Das *Säurechlorid* ist in Petroläther leicht löslich und schmilzt bei 88°. Durch Hydrolyse des Kaliumsalzes entsteht *Trichlortoluol*. Dasselbe scheidet sich bei der Dampfdestillation eigenthümlicher Weise in Form eines festen, reinen Körpers vom Schmelzpunkte 42,5°, sowie eines Oeles ab. Beide Formen besitzen denselben Siedepunkt 246 bis 247° und liefern mit Salpetersäure das gleiche Oxydationsproduct. Dieses letztere, die *Trichlorbenzoësäure* vom Schmelzpunkte 203°, ist von Salkowski[1]), sowie von Claus und Bücher[2]) erhalten worden und besitzt die Constitution [COOH : Cl_3 = 1:3:4:5]. Demnach ist das Chlorderivat als *1,3,4,5-Trichlortoluol* zu bezeichnen. III. *Sulfonirung der isomeren Monochlortoluole*. Sandmeyer[3]) erhielt durch Eintragen von Diazo-o-toluidin in Kupferchloridlösung und nachheriges Kochen $^1/_3$ der theoretischen Ausbeute an o-Chlortoluol. Wird dagegen nur in der Kälte gearbeitet, so stellt sich die Ausbeute viel besser (fast $^9/_{10}$ der Theorie). Das so erhaltene *o-Monochlortoluol* siedet bei 156 bis 157°. Durch Schütteln mit reiner, concentrirter Schwefelsäure und nachfolgendes Erwärmen entsteht daraus nur eine Sulfosäure, und zwar die von Hübner und Majert[4]) be-

[1]) JB. f. 1872, 718. — [2]) JB. f. 1887, 1985. — [3]) JB. f. 1884, 467. — [4]) JB. f. 1873, 661.

schriebene *1,2,5-o-Monochlortoluol-m-sulfosäure.* Die Metastellung wurde nachgewiesen durch Reduction mit Natriumamalgam zur *Toluol-m-sulfosäure.* Ein Versuch, mittelst Phosphorpentachlorid zu einem Dichlortoluol zu gelangen, schlug fehl, da nur Substitution in der Methylgruppe eintrat. Im Uebrigen besafs die Säure die Eigenschaften, wie sie an anderer Stelle [1]) beschrieben sind. Ihr *Chlorid* schmilzt bei 60°, ihr *Amid* bei 128°. — Die *m-Monochlortoluolsulfosäure* wurde aus dem oben beschriebenen m-Chlortoluol mittelst reiner Schwefelsäure hergestellt. Das *Baryumsalz* dieser Säure krystallisirt in zwei verschiedenen Formen, nämlich in kurzen, glänzenden Platten und in unregelmäfsigen krystallinen Aggregaten. Beim Zersetzen liefern jedoch beide das gleiche Kaliumsalz, so dafs man einen Dimorphismus des Baryumsalzes annehmen mufs. Das *Kaliumsalz* krystallisirt wie das *Natriumsalz* in Tafeln des monoklinen Systems. Das *Chlorid* schmilzt bei 53°; das *Amid* bei 182°. — Das oben dargestellte *p-Chlortoluol* lieferte mit reiner Schwefelsäure ein Gemisch zweier isomerer Monosulfosäuren, welche durch fractionirte Krystallisation der Baryumsalze nur theilweise getrennt werden konnten. Es können somit darüber noch keine genauen Angaben gemacht werden [2]).

J. Helle [3]) beschrieb die *o-Tolidindisulfosäure*, $[_{[6]}-C_6H_2-CH_{3[1]}, -NH_{2[2]}, -SO_3H_{[4]}]_2$. Als Ausgangsmaterial diente die *o-Mononitrotoluol-p-sulfosäure*, die aus o-Nitrotoluol beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entsteht [4]). Die o-Tolidindisulfosäure erhält man durch Reduction der Nitrotoluolsulfosäure mit Zink und Natronlauge. Sie bildet ein feines, weifses Pulver, das sich sehr schwer in Wasser, leicht in concentrirter Schwefelsäure löst. Bei ihrer Destillation mit Kalk entsteht *o-Tolidin.* Durch Salzsäure wird die Säure erst bei 200° zersetzt. Die *Tetraazoverbindung* wird wie das entsprechende Derivat des Benzidins

[1]) Hübner und Majert, JB. f. 1873, 661. — [2]) Auf ein Referat über die Untersuchung der gemischten Säuren kann hier verzichtet werden. — [3]) Ann. Chem. 270, 359. — [4]) Es konnte die Bildung von nur *einer* Sulfosäure wahrgenommen werden, im Gegensatz zu Hefs, JB. f. 1881, 560.

dargestellt [1]); sie verhält sich auch genau wie dieses und zersetzt sich z. B. bei 86° unter Verpuffen. Wird sie mit Alkohol und Kupferpulver behandelt, so geht sie in die *Ditolyldisulfosäure* [2]), $(-C_6H_3CH_3-SO_3H)_2$, über. Diese bildet gelbweifse Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen. Wird ihr Kalisalz mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entsteht das *Säurechlorid.* Dasselbe schmilzt bei 228°. Das Säureamid zersetzt sich oberhalb 360° ohne vorher zu schmelzen. Das *Baryumsalz* der Ditolyldisulfosäure liefert mit starker Salpetersäure eine *Nitrosäure*, die bei der Reduction in eine neue *Tolidindisulfosäure* übergeht. Dieselbe krystallisirt gut und löst sich leicht in Wasser. Ihr *Baryumsalz* giebt beim Erhitzen mit Kalk *m-Tolidin* [3]). Das *Kaliumsalz* der Ditolyldisulfosäure giebt beim Schmelzen mit Alkali *Dikresol*, $(-C_6H_3CH_3-OH)_2$. Dasselbe bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 143° schmelzen. *Dikresoldisulfosäure* entsteht aus der Tetraazoverbindung beim Kochen mit Wasser. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso wie ihr Baryumsalz. Wird ihre Tetrazoverbindung mit Zinnchlorür behandelt, so entsteht *Dihydrazinditolyldisulfosäure*, $[-C_6H_2CH_3(-N_2H_3, -SO_3H)]_2$, ein schwach gelbes Pulver ohne Krystallwasser, das noch alle Hydrazinreactionen zeigt. Deren *Baryumsalz* zersetzt sich in wässeriger Lösung unter Entwickelung von Stickstoff. Beim Kochen mit Kupfervitriollösung geht die Säure in Ditolyldisulfosäure über. Die *Diazoverbindung* der *o-Tolidindisulfosäure*, unter Eiskühlung mit Natriumnitrit erhalten, besteht aus schwach gelb gefärbten Nadeln, die sich in heifsem Wasser unter Zersetzung lösen. Beim Kochen mit Weingeist und Kupferpulver geht sie in die *Amidoditolyldisulfosäure*, ${CH_3 \atop SO_3H}{>}C_6H_3-C_6H_2{\equiv}(-SO_3H, -NH_2, -CH_3)$, über. Diese Säure bildet feine, weifse Nadeln und löst sich leicht in Wasser. Ihr *Baryumsalz* ist gelbroth und schwer in Wasser löslich. Wird die Diazoverbindung mit Wasser gekocht, so entsteht die *Amidooxyditolylsulfosäure*, deren Baryumsalz sich

---

[1]) JB. f. 1891, 2061 f. — [2]) Daselbst, S. 2063. — [3]) Buchka und Schachtebeck, JB. f. 1889, 778.

ziemlich leicht in Wasser löst. Durch Reduction der Diazoverbindung mit Zinnchlorür erhält man *Hydrazinamidoditolyldisulfosäure*, ein schwach gelb gefärbtes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Deren *Baryumverbindung* stellt goldgelbe Nadeln vor. Alle die genannten Verbindungen wurden erhalten wie die entsprechenden Benzidinverbindungen [1]). — Wird *o-Mononitrotoluol-p-sulfamid* mit Ammoniak und Zinkstaub erwärmt, so erhält man *Hydrazotoluoldisulfamid* [2]). Dasselbe ist in kochendem Wasser schwer löslich, leicht in Alkalien; sein Schmelzpunkt liegt bei 221°. Seine *Kaliumverbindung* oxydirt sich leicht an der Luft; in reinem Zustande ist sie fast weifs. Die *Diacetylverbindung*, mit Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Wird die Hydrazoverbindung in Kalilauge gelöst und die Lösung während 12 Stunden beiseite gestellt, so erhält man die Kaliumverbindung des *Azotoluoldisulfonamids*. Dieselbe ist intensiv roth. Durch Zersetzung mit Säuren erhält man daraus freies *Azoamid* in rothen Krystallen, die bei 319,5° schmelzen. Wird die Hydrazoverbindung mit Salzsäure gespalten, so erhält man neben *Amidotoluolsulfonamid* vom Schmelzpunkt 175° das *Tolidindisulfonamid*. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 304,5°. Sein *salzsaures Salz* stellt glänzende, breite Nadeln vom Schmelzpunkte 284 bis 285° vor. In der wässerigen Lösung wurden mit Sublimat und Platinchlorid flockige Niederschläge erzeugt.

Oscar Weber [3]) untersuchte das der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentirte [4]) *Methylbenzoësäuresulfinid (Methylsaccharin)*. Dasselbe wird dargestellt aus der *p-Toluidin-m-sulfosäure* durch Umwandeln der Amidogruppe in die Cyangruppe und Ueberführen der Sulfosäure in das Sulfamid, $CH_3C_6H_3(-CN, -SO_2NH_2)$; durch Verseifen wird hieraus *Sulfamintoluylsäure*, $CH_3C_6H_3-COOH, -SO_2NH_2$, welche beim Erhitzen aus der Carboxyl- und Amidogruppe 1 Mol. Wasser abspaltet und zum *Imid* wird. Dieses

[1]) JB. f. 1891, 2062. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 2060. — [3]) Ber. 1892, 1737. — [4]) D. R.-P. Nr. 48 583.

Sulfotoluylsäureïmid löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkalien, organischen Lösungsmitteln und heifsem Wasser. Der Imidwasserstoff ist leicht durch Silber ersetzbar. Wird das *Silbersalz* mit Jodmethyl oder Jodäthyl behandelt, so entsteht der Methyl- resp. Aethylester, welche beide fest sind und unzersetzt schmelzen. Wird das Imid mit Kaliumhypochlorit erwärmt, so wird die *p-Toluidin-m-sulfosäure* unter Abspaltung der Carboxylgruppe zurückgebildet [1]. Diese Umsetzung tritt beim gewöhnlichen Saccharin nur unvollkommen ein, da jenes kein einheitliches Product ist; gewöhnliches Saccharin liefert hierbei o-Anilinsulfonsäure, p-Sulfaminbenzoësäure, p-Chlorbenzoësäure und p-Sulfobenzoësäure. Wird das Methylsaccharin in wässeriger Lösung längere Zeit gekocht, so wird unter Wasseraufnahme wieder *Sulfamintoluylsäure* gebildet. Dieselbe geht bei längerem Erhitzen auf 210° in ihr *Anhydrid* über. Man erhält aus ihr in gewöhnlicher Weise das *Silber-* und *Baryumsalz*, den *Methyl-* und *Aethylester*. Durch Oxydation erhält man aus ihr die *Sulfoterephtalsäure* mit den Eigenschaften, wie sie Hall und Remsen [2]) beschrieben, sowie das *Terephtalsäuresulfinid*, das aufser dem Schmelzpunkte (284°) mit dem von Noyes und Walker [3]) beschriebenen Körper übereinstimmt. Wird Methylsaccharin mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, so wandelt es sich in das Ammoniumsalz der *(1,4,3)-Sulfotoluylsäure* um. Diese Säure wurde erstmals von Fittica [4]) aus *Thiothymol* durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten. Sie schmilzt bei 181 bis 182°. Ihr *Anhydrid* entsteht aus ihr beim Behandeln mit Acetylchlorid. Dieses bildet grofse Tafeln vom Schmelzpunkte 97°. Wird dasselbe, in Benzol gelöst, mit trockenem Ammoniakgas behandelt, so fällt das Ammoniumsalz der *(1,4,3)-Toluylamidsulfosäure*, $CH_3C_6H_3(CONH_2, -SO_3H)$, aus. Diese Säure ist isomer der Sulfamintoluylsäure. Sie bildet grofse Prismen, die bei 186° schmelzen. Wird die Sulfotoluylsäure mit Aetzkali ge-

---

[1]) Entsprechend der Umsetzung von *Phtalimid* in *Anthranilsäure* nach Hoogewerf und van Dorp, JB. f. 1891, 1942. — [2]) JB. f. 1879, 761. — [3]) JB. f. 1887, 1885. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 172, 329; in den JB. nicht übergegangen.

schmolzen, so entsteht leicht die *(1:4:3)-Oxytoluylsäure*, wie sie von Engelhardt und Latschinoff[1]) erhalten wurde. Durch Condensation der Oxytoluylsäure mit Phenol entsteht der Phenylester, $CH_3C_6H_3OH, -COOC_6H_5$: das *Homo-* oder *Methylsalol*. Es bildet in reinem Zustande feine, weifse Nadeln, die sich leicht in organischen Lösungsmitteln lösen und bei 49° schmelzen. Das Homosalol überschmilzt leicht, wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt und durch Natronlauge verseift. Der *Toluylester* der Oxytoluylsäure entsteht, wenn man die Oxysäure mehrere Stunden lang auf 200° erhitzt[2]). Er besitzt dieselben Eigenschaften wie das Salol. Aus dem Phenylester läfst sich durch Erhitzen ein *Methylxanthon-3* gewinnen, das im Gegensatz zu dem bisher bekannten flüssigen Methylxanthon-2 erst bei 176° schmilzt. Durch Erhitzen der Oxytoluylsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht das *Dimethylxanthon-3,6*, das nach dem Reinigen aus Schwefelsäure weifse Flocken vom Schmelzpunkte 166° bildet, löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser.

Erik Pfannenstill[3]) stellte einige *Xyloldisulfosäuren* dar, wobei Er jeweils von den Monosulfosäuren ausging. Durch Behandeln der *krystallisirenden (1,3)-Xylol-4-sulfosäure* mit Chlorschwefelsäure erhielt Er eine *m-Xyloldisulfosäure*, die in feinen Nadeln krystallisirt und sehr zerfliefslich ist. Ihre Salze sind leicht löslich, diejenigen der Schwermetalle schwierig krystallisirend. Deren *Aethylester* krystallisirt in glänzenden Blättchen, das *Chlorid* in grofsen Prismen vom Schmelzpunkte 129°, das Amid in Nadeln, die bei 249° flüssig werden. Durch Schmelzen des Kaliumsalzes mit Aetzkali entsteht ein *Dioxy-m-xylol*. Beim Sulfoniren der *flüssigen m-Xylolsulfosäure* (1:3:2)[4]) mit Chlorschwefelsäure entstehen beide theoretisch möglichen Disulfosäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Chloride in Aether trennen lassen. Die eine ist identisch mit der oben beschriebenen, aus der festen m-Xylolsulfosäure bereiteten; folglich mufs ihr

---

[1]) JB. f. 1869, 575. — [2]) Entsprechend dem Verfahren von Gräbe und Eichengrün, aus der Salicylsäure das Salol zu erhalten. — [3]) J. pr. Chem. [2] 46, 152. — [4]) Erhalten nach dem Verfahren von Jacobsen, JB. f. 1877, 856.

die Structur $CH_3:CH_3:SO_3H:SO_3H = 1:3:2:4$ zukommen. Das *Chlorid* der anderen ist flüssig, das *Amid* undeutlich krystallisirend und bei 210° schmelzend. Da von den theoretisch möglichen Xyloldisulfosäuren (1:3:2:4) und (1:3:2:5) die erste Structurformel schon für die Säure mit dem festen Chlorid in Anspruch genommen ist, so mufs der Säure mit flüssigem Chlorid folgende Structur (1:3:2:5) zugeschrieben werden. Durch directes Sulfoniren des m-Xylols mit rauchender Schwefelsäure erhielt Wischin [1]) nur die Disulfosäure (1:3:2:4). Wenn man die aus *(1:2)-Xylol* durch Schütteln mit Schwefelsäure entstehende *o-Xylolsulfosäure* in der oben angegebenen Weise weiter sulfonirt, so erhält man eine [2]) *Disulfosäure*, die nicht krystallisirbar ist. Deren Chlorid krystallisirt jedoch sehr gut; es schmilzt bei 79°. Die Salze sind in ihrem Verhalten denen der m-Xyloldisulfosäuren ähnlich. Das *Amid* schmilzt bei 239°. Das *Dioxyxylol* krystallisirt aus Wasser in Nädelchen. Beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid und Behandeln mit Natronlauge erhält man eine fluorescirende Lösung. Vielleicht darf aus diesem Verhalten auf Meta-Stellung der Sulfonylgruppen der Säure geschlossen werden. — Aus der *p-Xylolsulfosäure* erhält man in sehr schlechter Ausbeute eine *Disulfosäure* [3]), die in kleinen Nadeln krystallisirt und wenig zerfliefslich ist. Ihr *Chlorid* bildet aus Aether Prismen und schmilzt bei 74 bis 75°. Das *Amid* ist schwer löslich; es bildet ein amorphes Pulver, das oberhalb 250° schmilzt.

A. Töhl [4]) erhielt *Monochlordurolsulfosäure* durch Behandeln von *Monochlordurol* mit Schwefelsäurechlorhydrin. Mit concentrirter, sowie mit rauchender Schwefelsäure werden tiefgehende Umlagerungen im Benzolkern des Chlordurols bewirkt [5]). Die Chlordurolsulfosäure krystallisirt aus Benzol in Blättchen, die bei 136° schmelzen. Ihr *Baryumsalz* ist in Wasser sehr schwer löslich, das *Kalium-* und *Natriumsalz* etwas leichter. Das *Sulfo-*

---

[1]) JB. f. 1890, 1976. — [2]) Hier wie bei der p-Xyloldisulfosäure ist es zweifelhaft, ob in geringen Mengen ein Isomeres entsteht. — [3]) Vgl. die Untersuchungen von Jesse H. Holmes, JB. f. 1891, 2056. — [4]) Ber. 1892, 2759. — [5]) Siehe Töhl, diesen JB., S. 1071; vgl. auch Jacobsen, JB. f. 1887, 753 f. und 1886 f.

chlorid bildet sechsseitige, rhombische Tafeln, die bei 53 bis 54° schmelzen. Das *Sulfamid* hat den Schmelzpunkt 180 bis 181°. Die Sulfogruppe wird durch Erwärmen der Säure mit concentrirter Schwefelsäure leicht abgespalten. Auf das Sulfamid wirkt Schwefelsäure ebenfalls umlagernd ein, jedoch schwer.

G. Bouchardat und J. Lafont[1]) untersuchten die Einwirkung von *Schwefelsäure* auf *Citren*. Sie vermischten Schwefelsäurehydrat unter Abkühlung mit Citren und liefsen die Reactionsmasse 24 Stunden lang stehen. Hierbei trat nur sehr schwacher Geruch von schwefliger Säure auf. Das Reactionsproduct wurde mehrfach ausgewaschen und dann mit Wasserdampf übergetrieben. Ein Theil war unangegriffen geblieben; derselbe löste sich in Nordhäuser Schwefelsäure fast vollständig unter Hinterlassung eines Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{20}$ oder $C_{20}H_{22}$, der von Brom nicht angegriffen wurde. Aus der Schwefelsäure konnten durch die Barytsalze zwei Sulfonsäuren isolirt werden: ein schwer lösliches lieferte die *Cymensulfosäure*, während ein leichter lösliches einem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$ entsprach. Dieser Kohlenwasserstoff dürfte wohl in dem ursprünglichen Citren als Verunreinigung gewesen sein. Ein Theil der Reactionsmasse, der sich mit Wasserdampf nicht übertreiben liefs, wurde fractionirt destillirt, wobei die Destillation ruhig und ohne Stofsen von statten ging, im Gegensatz zur Destillation des Terebens. Der gröfste Theil siedete zwischen 310 bis 320°; dieser bestand aus *Diterpilen*, $C_{40}H_{32}$ *(Colophen)*, aufserdem fand sich in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff, der bei 172 bis 180° siedete. Im Destillirgefäfse blieben höhere Polymere des Citrens zurück. Sämmtliche Producte waren optisch inactiv. Um die reichliche Bildung des Diterpilens zu erklären, weisen Dieselben darauf hin, dafs bei der Behandlung des Terbenthens mit Schwefelsäure neben Sulfoderivaten auch ein *Terpilen* entsteht, das dem Citren physikalisch isomer ist und auch den gleichen Siedepunkt (178°) zeigt wie dieses. Wahrscheinlich ist es dieses Terpilen gewesen, welches sich zu Diterpilen oder Colophen polymerisirt hat. Somit bewirkt die Schwefelsäure im

---

[1]) Compt. rend. 115, 1083.

Wesentlichen nur die Bildung von Polymeren des Citrens, die aber sämmtlich optisch inactiv sind.

E. Nölting[1]) stellte *Nitroderivate der Butyltoluol-* und *Butylxylolsulfosäuren* dar. Während in den Sulfosäuren der Phenole beim Behandeln mit Salpetersäure sehr leicht die Sulfogruppe abgespalten wird unter Bildung nitrirter Phenole, gelingt es in vielen Fällen, aus den Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittelst Salpetersäure Nitrosulfosäuren zu erhalten. Stets jedoch wird auch hier in einem Theile des Materials die Sulfogruppe abgespalten unter Bildung von nitrirten Kohlenwasserstoffen[2]). Hierbei scheint, nach den Untersuchungen von Rose[3]), die Abspaltung der Sulfogruppe um so leichter zu sein, je gröfser die Anzahl der Seitenketten ist. Auch die Länge dieser letzteren scheint von Einflufs auf die Leichtigkeit der Abspaltung zu sein; wenigstens gelang es Nölting bei der vorliegenden Untersuchung und bei sorgfältigstem Arbeiten, Nitrosulfosäuren zu erhalten. — Wird *Butyltoluol* mit rauchender Schwefelsäure von 15 Proc. Anhydridgehalt behandelt, so entsteht die von Kelbe und Baur[4]) beschriebene *Butyltoluolsulfosäure.* Dieselbe liefert nach den Untersuchungen von A. Baur[5]) beim Schmelzen mit Aetzkali das Effront'sche[6]) Butylkresol, [$CH_3 : C_4H_9 : OH = 1:3:6$], ist also sicher (1,3)-Butyltoluol-(6-)sulfosäure. Wird diese Sulfosäure in rauchende Salpetersäure von 85 Proc. eingetragen und das Gemisch längere Zeit in der Kälte beiseite gestellt, so entsteht beim Verdünnen mit Wasser eine trübe, stark nach Moschus riechende Flüssigkeit. Der starke Geruch rührt von *Trinitrobutyltoluol* her, das bei der Reaction entsteht, und welches auch die Trübung der Flüssigkeit bedingt. Wird die Flüssigkeit filtrirt und ausgeäthert, so wird ihr der riechende Bestandtheil vollkommen entzogen und sie enthält nunmehr nur noch *Dinitrobutyltoluolsulfosäure*, welche mittelst Neutralisation durch Baryumcarbonat gewonnen werden kann. Dessen

[1]) Ber. 1892, 781; Bull. soc. chim. [3] 7, 214. — [2]) Vgl. Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1870, 748; Limpricht, JB. f. 1875, 630; Claus und Em. Schmidt, JB. f. 1886, 1558 f. — [3]) JB. f. 1872, 599. — [4]) JB. f. 1883, 451. — [5]) Noch nicht veröffentlicht. — [6]) JB. f. 1884, 734.

Baryumsalz ist in reinem Zustande vollkommen geruchlos; es stellt weifse Blättchen dar, welche in kaltem Wasser schwer, sehr leicht in heifsem Wasser oder absolutem Alkohol löslich sind. Erwärmt man das Barytsalz mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, so wird augenblicklich Trinitrobutyltoluol gebildet. Da aus der Dinitrosulfosäure durch Ersatz der Sulfogruppe das symmetrische Trinitroproduct gebildet wird, kann der Dinitrobutyltoluolsulfosäure nur die Constitution [$CH_3 : NO_2 : C_4H_9 : NO_2 : SO_3H = 1:2:3:4:6$] zukommen. Wird die Butyltoluolsulfosäure nicht in der Kälte, sondern auf dem Wasserbade nitrirt, so entsteht die gleiche Dinitrosulfonsäure; es bildet sich jedoch unter diesen Umständen bedeutend mehr Trinitrobutyltoluol. Dasselbe ist sofort rein und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 96 bis 97°. Die Dinitrosulfosäure kann auch dadurch erhalten werden, dafs man das Sulfonirungsgemisch von Butyltoluol und rauchender Schwefelsäure direct mit rauchender Salpetersäure versetzt; doch ist bei diesem Verfahren die Menge der entstehenden Nitrobutyltoluole sehr grofs. — Genau wie die Butyltoluolsulfosäure verhält sich die *Sulfosäure* des *Tertiärbutylmetaxylols.* Dieselbe liefert eine vollkommen geruchlose, nitrirte Sulfosäure und daneben stets das von Baur[1]) beschriebene, stark nach Moschus riechende *Trinitrobutyl-m-xylol.* Die Behauptung Valentiners[2]), dafs der Moschusgeruch den Salzen der Dinitrobutylxylolsulfosäure zukäme, beruht somit auf Irrthum. — Im Anschlufs an den letzten Theil vorstehender Untersuchung prüfte Nölting den Verlauf der von Valentiner[3]) angegebenen Umsetzung von Isobutylalkohol, Metaxylol und Schwefelsäure, um festzustellen, ob bei dieser in der Kälte verlaufenden Reaction Isobutylxylol gebildet würde, oder ob unter molekularer Umlagerung Tertiärbutylxylol entstände. Durch genaue Fractionirung der bei der Reaction entstehenden Kohlenwasserstoffe gelang es in der That, das *Tertiärbutylxylol* derart zu erhalten. Dasselbe wurde identificirt

---

[1]) JB. f. 1891, 819. — [2]) Engl. Patent 15 687, Franz. Patent 208 872. — [3]) l. c.

durch Darstellung der Sulfosäure, des Sulfochlorids und Sulfanilids, sowie Vergleich dieser Substanzen mit den aus reinem Tertiärbutylxylol erhaltenen. Das *Anilid* bildet aus verdünntem Alkohol prachtvolle weifse Nadeln vom Schmelzpunkte 143,5 bis 144,5°. Durch Nitriren des nach der Valentiner'schen Angabe dargestellten Butylxylols entsteht das gleiche *Trinitroderivat* vom Schmelzpunkte 110°, wie es Baur[1]) vom Tertiärbutylxylol beschrieben hat. Die nach der Methode von Valentiner nebenbei entstehende Butylxylolsulfosäure ist identisch mit der aus Tertiärbutylxylol erhaltenen. Folglich ist diese Sulfosäure erst dann entstanden, nachdem die Schwefelsäure die Condensation des Xylols und Isobutylalkohols bewirkt hatte.

Ch. Blackshear[2]) untersuchte die von Remsen und Linn[3]) gewonnene *Dioxybenzoylbenzolsulfosäure* und einige *Derivate* derselben. Aus käuflichem *Saccharin* wurde durch Kochen mit Salzsäure das saure *Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoësäure* hergestellt. Dasselbe wurde mit *Resorcin* in einem Becherglase zusammengeschmolzen. Die geeignetste Temperatur hierfür ist 180°; wenn gut umgerührt wird, ist die Reaction in 2½ bis 3 Stunden beendigt. Die Reactionsmasse wurde alsdann in Wasser gelöst, eingedampft und das sich ausscheidende *Ammoniumsalz* der *Dioxybenzoylbenzolsulfosäure* mit Thierkohle gereinigt. Durch Kochen des Ammoniumsalzes mit Bleioxyd entstand das *basische Bleisalz* der Sulfosäure. Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure. Aus seiner essigsauren Lösung erhält man kleine Krystalle, welche sich an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers trüben. Die *freie Sulfosäure* erhält man am einfachsten aus der essigsauren Lösung des Bleisalzes durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, oder auch durch Einleiten dieses Gases in Wasser, in welchem das basische Bleisalz fein vertheilt ist. Sie bildet farblose, monokline Krystallplatten, die sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von *Sulfofluoresceïn* (s. unten). Ihr *Baryumsalz* bildet fast farblose Plätt-

[1]) l. c. — [2]) Am. Chem. J. 14, 455. — [3]) JB. f. 1889, 1873.

chen. Das *Calciumsalz* ist leicht löslich in kaltem Wasser; seine Krystalle sind farblos und radial angeordnet. Wird die freie Säure mit Bleicarbonat versetzt, so entsteht das ***neutrale Bleisalz***, das sich in Wasser, namentlich in heifsem, ziemlich leicht löst und sich auch bei längerem Kochen nicht in das oben beschriebene basische Salz umwandelt. Das *Silbersalz*, mittelst frisch gefälltem Silbercarbonat hergestellt, färbt sich am Lichte dunkel und scheidet ein schwarzes Pulver aus seiner kochenden Lösung ab; seine Krystalle sind dünn und radial angeordnet. Das Kupfersalz bildet eine stark grüne Lösung, aus welcher jedoch keine Krystalle erhalten werden konnten. Es gelang nicht, einen Ester der Sulfosäure zu bereiten, weder aus dem Silber-, noch aus den beiden Bleisalzen beim Behandeln mit Jodäthyl. Ebensowenig konnte aus der freien Säure mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat gewonnen werden. Es wurde versucht, eine oder beide Hydroxylgruppen der Dioxysulfosäure durch Chlor zu ersetzen, entsprechend den Baeyer'schen Versuchen [1]) mit Fluoresceïn und Eosin. Zu diesem Zweck wurde die freie Sulfosäure in verschiedenen Verhältnissen mit Phosphorpentachlorid gemischt und auf verschiedene Art und Weise erhitzt, ohne dafs die gewünschte Substitution eingetreten wäre [2]). Wahrscheinlich bildete sich jeweils nur das Sulfochlorid, welches dann bei der Einwirkung von Wasser wieder zersetzt wurde. — Durch concentrirte Salpetersäure wird die Sulfosäure zugleich nitrirt und oxydirt. Läfst man, nachdem zehn Minuten erwärmt wurde, das Reactionsgemisch erkalten, so scheiden sich feine Krystalle aus, welche nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt (174°) und Eigenschaften der Salze als *Styphninsäure (Trinitroresorcin)* sich erwiesen. In der Mutterlauge von diesen Krystallen befand sich *o-Sulfobenzoësäure*, die durch ihre Salze identificirt werden konnte. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf die Sulfosäure bei 185 bis 195° kräftig ein unter Bildung einer dicken, braunen Abscheidung. Aus derselben kann durch Wasser o-Sulfobenzoësäure ausgezogen

---

[1]) JB. f. 1876, 443. — [2]) Auf die Einzelheiten der Untersuchung mufs hier verwiesen werden (S. 463 bis 467).

Der in Wasser unlösliche Theil scheint gröfstentheils aus Sulfofluoresceïn gebildet zu sein. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. Wird die Dioxybenzoylbenzolsulfosäure im Schwefelsäurebade einige Stunden lang auf 160 bis 180° erhitzt und von Zeit zu Zeit umgerührt, so tritt eine tief rothbraune Färbung ein und die Masse wird dick. Man erhält derart das *Sulfofluoresceïn*. Dasselbe wird durch Ausziehen mit Wasser, sowie durch Auflösen in Alkalien und Wiederausfällen mit Säuren gereinigt. Es ist in heifsem Alkohol und Eisessig schwer löslich, etwas leichter in heifsem Wasser; sehr schwierig in Aether. In Alkalien löst es sich leicht und mit viel schönerer Fluorescenz als das gewöhnliche Fluoresceïn.

C. E. Lineburger[1]) stellte *Diphenylendisulfid* her durch Einwirkung von *Chlorschwefel* auf *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid[2]). Der Versuch, mittelst Ammoniak die beiden Schwefelatome durch Stickstoff zu ersetzen und derart Phenazin zu erhalten, mifslang. Durch Ueberleiten der Dämpfe über glühendes Kupfer entstand nicht das erwartete Diphenylen, sondern ein dem Diphenylensulfid isomerer Körper, $C_{12}H_8S$, der sich jedoch in seinem Verhalten sehr von diesem Sulfid unterscheidet. Er schmilzt bei 101°, siedet bei 414°, löst sich in Alkohol und sublimirt. Gegen Agentien ist der Körper äufserst widerstandsfähig: rauchende Salpetersäure bei 350°, oder ein geschmolzenes Gemisch von Soda und Salpeter greifen ihn nicht an, ebensowenig wie Sauerstoff, der mit den Dämpfen der Substanz über glühendes Natriumcarbonat streicht. Eine Schwefelbestimmung ist darum unmöglich. Der Genannte erklärt sich diese grofse Beständigkeit aus dem Vorhandensein eines durch Condensation entstandenen zehngliedrigen Ringes, der acht Atome Kohlenstoff und zwei Atome Schwefel enthält (–S–C–C–C–C–S–C–C–C–C–). Die Substanz erhielt entsprechend dieser Annahme die Bezeichnung *Disulfotetraphenylen*. Aus der Entstehung des Disulfotetraphenylens folgert Derselbe ferner, dafs im Diphenylendisulfid die beiden

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 592. — [2]) Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [6] 1, 530.

Schwefelatome verschieden gebunden sind und findet für diese Thatsache eine Bestätigung durch das Verhalten gegen Salpetersäure. Es wird nämlich durch diese Säure eines jener Schwefelatome zu Schwefelsäure oxydirt, während das andere sich durch Oxydation in die Sulfongruppe umwandelt unter Bildung von *Diphenylensulfon.*

Chr. Rudolph[1]) berichtete über Seine *Naphtalintrisulfosäure* und Derivate derselben. Aus der von Ihm gemeinsam mit Gürke[2]) entdeckten Naphtalintrisulfosäure, sowie aus deren Amidoderivaten lassen sich durch Erhitzen mit Alkalien Sulfogruppen abspalten und durch Hydroxyl ersetzen. Diese Oxysulfosäuren und Amidooxysulfosäuren finden Anwendung in der Farbentechnik. Namentlich die aus der Amidonaphtalintrisulfosäure[3]) entstehende *Amidooxynaphtalindisulfosäure* ist von Bedeutung. Diese Säure ist nun auch auf anderem Wege von Ihm erhalten worden. Wenn man die α-Naphtalindisulfosäure (2,7) nitrirt und das Dinitroderivat reducirt, so entsteht die *Diamido-α-naphtalindisulfosäure* von Alén[4]). Wird diese mit Säuren oder Alkalien erhitzt, so erhält man daraus unter Ammoniakabspaltung die oben genannte *Amidooxynaphtalindisulfosäure.* Mit Berücksichtigung der bei der Substitution aromatischer Verbindungen herrschenden Regelmäfsigkeiten mufs man den Nitro- und damit auch den Amidogruppen die Stellungen (4) und (5) am Naphtalinkern zuschreiben. Da sich die Diamidosäure nur mit einem Molekül salpetriger Säure verbindet, so müssen sich die beiden Amidogruppen entweder in der Ortho- oder in der Peri-Stellung befinden[5]); diese Reaction stimmt also zu der Annahme der Amidogruppen in (4) und (5). Damit ist auch (allerdings nicht ganz einwandsfrei) nachgewiesen, dafs die OH-Gruppe der Oxysäure in (4) sich befindet, die dritte Sulfogruppe der Naphtalintrisulfosäure also ebenfalls diese Stellung einnimmt. Die Nitrogruppe der *Mononitronaphtalintrisulfosäure* befindet sich dementsprechend in der Stellung (5). Wird die

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 779. — [2]) JB. f. 1886, 2210. — [3]) JB. f. 1891, 2657. — [4]) JB. f. 1834, 1342. — [5]) Casella u. Co., Chemikerzeit. 1892, 536 (Patent).

Amidonaphtalintrisulfosäure durch Diazotiren und Verkochen in Naphtoltrisulfosäure umgewandelt, so kann man daraus durch Schmelzen mit Aetzkali eine *Dioxynaphtalindisulfosäure* bereiten, deren Hydroxylgruppen die (4,5)- resp. (1,8)-Stellung zeigen. Diese Säure findet Verwendung in der Darstellung der sogenannten Chromotrope der Höchster Farbwerke.

C. Möllenhoff[1]) schrieb über *Sulfosäuren des Phenylmethylpyrazolons* und seine Derivate, wobei Ihm als Ausgangsmaterial das *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon*[2]) diente. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur entsteht hieraus die *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-p-sulfosäure*. Diese löst sich leicht in heifsem Wasser, fast nicht in absolutem Alkohol oder Eisessig und bildet kleine Nädelchen, die sich bei 290° zu zersetzen beginnen. Mit Natriumnitrit entsteht Gelbfärbung, mit Eisenchlorid intensive Rothfärbung — also keine Bildung von Pyrazolblausulfosäure. Auch in anderer Hinsicht sind die Eigenschaften des Pyrazolons verschwunden. So tritt mit Aldehyden und Ketonen keine Reaction ein; die Methylengruppe hat keine sauren Eigenschaften mehr. Dagegen ist die Säure im Stande, ebenso wie das Pyrazolon, Silberlösungen zu reduciren. Läfst man auf dieselbe 2 Mol. Brom einwirken, so erhält man neben der (nicht genauer untersuchten) *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dibrom-(5)-pyrazolon-(p)sulfosäure* ein *Tribrompyrazolon*, nämlich das *(1)-Bromphenyl-(3)-methyl-(4)-dibrom-(5)-pyrazolon*. Dasselbe bildet aus Alkohol gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 83,5°. In ähnlicher Weise entsteht ein *Trichlorpyrazolon*. Das gleiche Tribrompyrazolon kann man auch aus dem Pyrazolon direct erhalten, wenn man in der Kälte in Eisessiglösung arbeitet. Schliefst man dagegen das letztere mit einem grofsen Ueberschusse von Brom in ein Rohr ein und erhitzt auf 120°, so entsteht ein *Tetrabromproduct* vom Schmelzpunkte 134 bis 135° neben geringen Mengen eines *Pentabromderivates*. Wird das Natriumsalz der Phenylmethylpyrazolonsulfosäure mit *Diazobenzol-*

---

[1]) Ber. 1892, 1941. — [2]) JB. f. 1883, 795 f.; f. 1884, 874, 877; f. 1887, 1697.

chlorid vermengt und später mit rauchender Salzsäure zersetzt, so erhält man die *Sulfosäure* des *Phenylhydrazin-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolons* resp. des *Pyrazolonazobenzols.* Die Substanz bildet braune Kryställchen, die bei 226° schmelzen. Behandelt man obige Pyrazolonsulfosäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade, so entsteht nicht nur das Säurechlorid, sondern es werden auch deren Methylenwasserstoffatome durch Chlor ersetzt. Das *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dichlor-(5)-pyrazolonsulfochlorid* schmilzt bei 130,5°. In Benzol ist es leicht löslich, schwer in Petroläther. Mit Wasser tritt dessen langsame Umsetzung ein. Wird dieses Sulfochlorid in Natriumalkoholat eingetragen, so werden die beiden Chloratome der Stellung (4) durch Aethoxylgruppen ersetzt und es entsteht das *Sulfosäurechlorid* des *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-diäthoxyl-(5)-pyrazolons.* Dasselbe ist sehr leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in rothen Nädelchen. Durch Behandeln mit Wasser kann das Chloratom der Säuregruppe daraus abgespalten werden. Durch Schmelzen der Pyrazolonsulfosäure mit Aetzkali entsteht kein Oxypyrazolon, sondern nur Phenol. Offenbar wird hierbei der Pyrazolonkern abgespalten und völlig zerstört. Daſs der (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-p-sulfosäure wirklich diese Structur zukommt, ist dadurch bewiesen, daſs genau dieselbe Säure sich auch synthetisch durch Condensation von *Acetessigäther* mit *p-Phenylhydrazinsulfosäure* erhalten läſst[1]). — Im Anschlusse an die vorstehende Untersuchung beschrieb Möllenhoff noch einige Sulfosäuren von Derivaten des Pyrazolons. Die von Knorr[2]) gewonnene *Bispyrazolondisulfosäure* ist in Wasser ziemlich löslich, fast unlöslich dagegen in absolutem Alkohol. Beim Behandeln mit Bromwasser und nachherigem Ausfällen mit Kochsalzlösung entsteht daraus *Pyrazolblaudisulfosäure.* Dieselbe ist in Wasser löslich, zersetzt sich jedoch schon bei gelindem Erwärmen. — Wird *Antipyrin* in rauchende Schwefelsäure eingetragen, so löst es sich auf, ohne daſs jedoch Sulfonirung eintritt. Man erhält aber die *Antipyrinsulfosäure,* wenn man das Antipyrin mit Oleum(?) mehrere Stunden

---

[1]) Darstellung siehe JB. f. 1885, 1091. — [2]) JB. f. 1887, 1701.

auf 130° erhitzt. Die Säure ist sehr hygroskopisch; mit Natriumnitrit giebt sie eine blaugrüne Färbung. Die *Bisantipyrindisulfosäure*, aus *Bisantipyrin* und rauchender Schwefelsäure erhalten, bildet weiſse Krystalle, die sich leicht in Wasser auflösen.

P. T. Cleve[1]) beschrieb die *1:7-Monochlornaphtalinsulfosäure*, sowie *2:5-* und *2:7-Monochlornaphtalinsulfosäure*. Von den theoretisch möglichen 14 Chlorsulfonsäuren sind bis jetzt bekannt: Die 1:2-Säure[2]), die 1:3-Säure[3]), die 1:4-Säure[4]), die 1:5-Säure[5]), die 1:6-Säure[6]), die 1:8-Säure[7]), die 2:6-Säure[8]), die 2:8-Säure[9]). Auſserdem sind von Armstrong die Schmelzpunkte der Chloride der 2:5- und der 2:7-Säure[10]) angegeben. — Die *1:7-Chlorsulfonsäure* wurde aus der 1:7-Amido-(oder ϑ-)säure nach Sandmeyer's[11]) Methode dargestellt. Sie ist leicht löslich und bildet warzenförmige Aggregate von feinen Nadeln. Das *Kalisalz* bildet lange, feine, wasserfreie Nadeln, das *Silbersalz* dünne, glänzende Blättchen, ebenso das *Baryumsalz*. Sämmtliche sind leicht löslich. Der *Aethylester*, aus dem Silbersalz mit Aethyljodid erhalten, krystallisirt in groſsen, flachen Prismen, die bei 90° schmelzen. Das *Chlorid* löst sich leicht in Benzol, schwer in Ligroïn und schmilzt bei 94°. Das *Amid* stellt feine Krystallnadeln vor, die bei 181° schmelzen. — Die *2:5-Chlorsulfosäure*, aus der entsprechenden Amidosäure erhalten, krystallisirt in groſsen, tafelförmigen Krystallen. Deren *Kaliumsalz*, sowie das *Natriumsalz* bilden lange Nadeln, das *Silbersalz* silberglänzende Blättchen. Sie sind ziemlich löslich, im Gegensatze zu den schwer löslichen *Calcium-* und *Baryumverbindungen*. Das *Zinksalz* krystallisirt in fettglänzenden Schuppen, das *Kupfersalz* in dünnen Tafeln. Der *Aethylester* schmilzt bei 114,5°, das *Chlorid* bei 69°. Das *Amid* bildet silberglänzende Schuppen, die bei 214° schmelzen. — Die *2:7-Chlorsulfosäure* wird aus der

---

[1]) Ber. 1892, 2479. — [2]) Cleve, JB. f. 1891, 2068. — [3]) Cleve, JB. f. 1888, 2182. — [4]) Arnell, JB. f. 1883, 1290; Cleve, JB. f. 1887, 1889. — [5]) Cleve, JB. f. 1887, 1889. — [6]) Cleve, daselbst, S. 1890. — [7]) Cleve, JB. f. 1890, 1990. — [8]) Arnell, JB. f. 1886, 1578; Forsling, JB. f. 1887, 1891. — [9]) Arnell, JB. f. 1886, 1578; Forsling, JB. f. 1887, 1890. — [10]) JB. f. 1886, 1579 f. — [11]) JB. f. 1884, 467.

F- oder Δ-Amidosäure erhalten. Sie krystallisirt in grofsen, sechsseitigen Tafeln, die bei 68° schmelzen und 4 Mol. Wasser enthalten. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 118°. Das *Kaliumsalz* stellt lange, biegsame Nadeln vor, das *Natriumsalz* seideglänzende Nadeln, das *Silbersalz* dünne, silberglänzende Blättchen. Das *Magnesiumsalz* ist schwer löslich, das *Calciumsalz* leicht, das *Baryumsalz* sehr schwer löslich, ebenso das *Bleisalz*. Das *Zinksalz* bildet lange, nicht verwitternde Nadeln, das *Kupfersalz* dünne Schuppen. Der *Methylester* schmilzt bei 89°, der *Aethylester* bei 65°. Das *Chlorid* bildet grofse, sehr gut ausgebildete Krystalle, die bei 86,5° schmelzen, das *Amid* kleine dicke Prismen vom Schmelzpunkte 176°.

Uebersicht der Schmelzpunkte der Derivate der beiden bekannten Naphtalinmonochlorsulfosäuren.

Säure	Chlorid	Amid	Methylester	Aethylester
1:2	80	über 250°	—	104°
1:3	106	168	—	(76°) 79
1:4	95	187	83	114
1:5	95	226	—	46
1:6	115	216	—	111
1:7	94	181	—	90
1:8	101	197	70	67,5
2:5	69	214	—	114,5
2:6	110	184	89	79
2:7	86,5	176	89	65
2:8	129	235	115	90

Derselbe[1]) erhielt durch Eintragen des Chlorids der *2:7-Monochlornaphtalinsulfosäure*[2]) in rauchende Salpetersäure das *Chlorid* der *2:1:7-Monochlornitronaphtalinsulfosäure*, aus dem Er durch Zerlegen mit Barytwasser das *Baryumsalz* und daraus die übrigen Salze darstellte. Alle dargestellten Salze krystallisiren in Nadeln und sind mit Ausnahme des Baryumsalzes sämmtlich leicht löslich. Der *Aethylester* schmilzt bei 184°. Er ist, ebenso wie das *Chlorid* (Schmelzpunkt 219°), in Chloroform und Alkohol schwer löslich. Das *Amid* scheidet sich ebenfalls in Nadeln aus, die bei 247° schmelzen. Aus dem *Chlorid* entsteht beim Erhitzen

---

[1]) Ber. 1892, 2485. — [2]) Siehe voriges Referat.

mit Jodwasserstoff die *Verbindung* $(C_{10}H_5NO_2Cl)_2S_2$, und zwar in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 217°. Das *Amid* liefert beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor kleine Krystallnadeln, die sich in Wasser lösen. Aus der Lösung fällt Ammoniak das Amid der *1:7-Amidonaphtalinsulfosäure*, das in Schmelzpunkt, Acetylverbindung und sonstigem Verhalten mit dem Amid der *δ-Amidonaphtalinsulfosäure* von Cleve[1]) übereinstimmt. Destillirt man das Chlorid mit Phosphorpentachlorid, so erhält man *Trichlornaphtalin* vom Schmelzpunkte 75,5°; dasselbe ist früher von Alén[2]) aus α-Nitro-2,7-disulfosäure erhalten worden. Durch Behandeln des Natriumsalzes mit Schwefelammonium entsteht eine gelb gefärbte Säure, die sich an der Luft dunkelgrün färbt, wahrscheinlich eine Sulfoamidosulfonsäure. Wird das Kaliumsalz der Chlornitrosulfonsäure mit Eisenvitriol und Kalilauge gekocht, so entsteht die *2:1:7-Monochloramidonaphtalinsulfosäure*, deren Kaliumsalz schwer löslich ist. Wird dieses mit Kupferchlorür nebst Chlorwasserstoffsäure erhitzt und Kaliumnitrit zugegeben, so erhält man das *Kaliumsalz* der *2:1:7-Dichlornaphtalinsulfosäure*. Die Salze dieser Säure sind leicht löslich aufser dem *Calcium-* und *Baryumsalz*. Der *Aethylester* schmilzt bei 123°, das *Chlorid* bei 124°, das Amid bei 227°. Durch Abspalten der Sulfongruppe mit Wasserdampf und Phosphorsäure erhält man aus der Dichlorsulfosäure *1:2-Dichlornaphtalin*. Damit sind die bisher beibehaltenen Stellungsangaben bestätigt. Dem *Trichlornaphtalin* vom Schmelzpunkte 75,5°, das auch Alén erhielt, mufs die Stellung 1:2:7 zukommen, Alén's *α-Mononitro-2:7-naphtalindisulfosäure* ferner die Stellung 1:2:7.

M. Conrad und W. Fischer[3]) untersuchten die Einwirkung von Schwefelsäure auf *α-Naphtol*, um die in der Literatur hierüber vorhandenen zahlreichen Widersprüche aufzuklären. Nach einer eingehenden Zusammenstellung der über dieses Thema veröffentlichten Abhandlungen, auf welche hier verwiesen werden kann[4]),

---

[1]) JB. f. 1888, 2180. — [2]) Nicht in den JB. aufgenommen. — [3]) Ann. Chem. 273, 102. — [4]) L. Schäffer, JB. f. 1869, 488; Claus und Oehler, JB. f. 1882, 1018 f.; Claus und Knyrim, JB. f. 1885, 1606; Bender, JB. f. 1889, 1915; Witt, JB. f. 1891, 2071; Cleve, daselbst, S. 2069.

behandelten Sie *α-Naphtol* mit der gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von 50 Proc. Eisessig ungefähr eine Stunde lang bei 45° und gossen dann auf Eis. Als mit Kaliumcarbonat neutralisirt wurde, schieden sich Krystalle vom Kaliumsalz einer Monosulfosäure aus, während in der Mutterlauge das gleiche Salz einer zweiten Säure gelöst blieb. Das erstere gehörte der *1,2-Naphtolsulfosäure*, das letztere der *1,4-Naphtolsulfosäure* an. Das *1,2-naphtolsulfosaure Kalium* krystallisirt aus Wasser in weifsen, glänzenden Prismen, in Alkohol ist es fast unlöslich. Mit Eisenchlorid giebt es eine tiefblaue Färbung. Das *Natriumsalz* löst sich leicht in warmem Wasser wie Alkohol und krystallisirt in Prismen oder Nadeln. Das *Baryumsalz* ist krystallinisch und löst sich in heifsem Wasser. Nach dem Verhalten der Alkalisalze gegen salpetrige Säure (Bildung einer schwer löslichen *Nitrosoverbindung*, die mit Eisenchlorid nicht grün wird und mit verdünnter Salpetersäure glatt in Dinitronaphtol übergeht) haben Claus und Knyrim[1]) diese Säure in Händen gehabt, ebenso Cleve[2]). Dieselbe Säure entsteht auch, wenn man trockenes 1,2,4-naphtoldisulfosaures Kali einige Stunden auf 180° erhitzt. Das Kaliumsalz der Nitrosoverbindung, der *Nitroso-1,2-naphtolsulfosäure*, löst sich in Lauge und Wasser, giebt mit Chlorbaryum, Silbernitrat und Bleiacetat krystallisirbare Fällungen, mit Eisenchlorid rothbraune Färbung. Die *freie Säure* kann daraus nicht erhalten werden. Mit Anilin liefert es eine krystallisirende Verbindung, wahrscheinlich das *Naphtochinondianilid*[3]). Durch Reduction mit Zinnchlorür entsteht die *Amidonaphtolsulfosäure*, welche Seidel[4]) durch Sulfonirung des 1,4-Amidonaphtols erhalten hat. Sie liefert beim Oxydiren mit Salpetersäure das *Kaliumsalz* der *Naphtochinonsulfosäure*[5]). — Die Alkalisalze der *1,4-Naphtolsulfosäure* sind in Wasser leicht löslich. Durch Salze mit Ausnahme des Bleiessigs werden sie nicht gefällt. Eisenchlorid bewirkt darin eine schmutzig grüne Färbung. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht das

---

[1]) JB. f. 1885, 1606 f. — [2]) JB. f. 1891, 2069. — [3]) JB. f. 1880, 692; f. 1882, 786. — [4]) Siehe das folgende Referat. — [5]) Witt, JB. f. 1891, 2073.

Kaliumsalz der *Nitroso-1,4-naphtolsulfosäure.* Dasselbe löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in gelben Blättchen. Die Lösung färbt sich mit Eisenvitriol intensiv grün. Bei ihrer Zersetzung mit Salzsäure entsteht die freie *Nitrososulfosäure.* Bei der Reduction mit Zinnchlorür erhält man aus ihr die *Monoamido-1,4-naphtolsulfosäure*, welche von Reverdin und de la Harpe [1]) beschrieben ist.

Paul Seidel [2]) beschrieb eine *Sulfosäure* des *1,4-Monoamidonaphtols* und einige Derivate derselben. Das salzsaure *1,4-Amidonaphtol* erhält man nach dem Verfahren von C. Liebermann [3]) durch Reduction von *α-Naphtolorange* mit Zinnsalz und Ausfällen mit concentrirter Salzsäure. Das Salz oxydirt sich beim Stehen seiner wässerigen Lösung; hierbei scheiden sich blaue Flocken ab, welche sich in Alkohol mit violetter Farbe lösen und daraus durch Wasser als amorpher, violetter Niederschlag gefällt werden. Derselbe entspricht dem von Liebermann [4]) aus dem *2,1-Amidonaphtol* dargestellten *Imidooxynaphtalin.* Die *Amidonaphtolsulfosäure* erhält man durch Zusammenreiben des salzsauren Amidonaphtols mit der berechneten Menge 10 procentiger rauchender Schwefelsäure und Fällen mit Wasser. Das Reinigen der Säure geschieht am besten durch Umkrystallisiren aus ungefähr 20 proc. Natriumsulfitlösung, oder auch durch Fällen mit Schwefelsäure aus dieser Lösung. Sie bildet danach lange, farblose Nadeln, die in Wasser äufserst schwer löslich sind, viel leichter in Natriumsulfit unter Auftreten von dunkelgrüner Fluorescenz. Die Lösung in Alkalien und Alkalicarbonaten ist anfangs rein grasgrün, zersetzt sich jedoch bald unter Braunfärbung. Diazosulfanilsäure und Natriumacetat verändern sie beim Kochen damit zu Rothbraun. Mit Permanganat in alkalischer Lösung, sowie mit starker Salpetersäure beim Erhitzen tritt sehr leicht eine quantitative Oxydation zu Phtalsäure ein. Erwärmt man dagegen ein breiiges Gemenge der Amidonaphtolsulfonsäure und Alkohol mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3, so erhält man eine Verbindung,

---

1) Siehe diesen JB., S. 2090 f. — 2) Ber. 1892, 423. — 3) JB. f. 1881, 644, 645. — 4) Daselbst, S. 646.

welche wahrscheinlich das Ammonsalz der Naphtochinonsulfosäure ist. Es entsteht diese Verbindung auch durch Einleiten von Salpetrigsäuregas in einen Brei von zuvor getrockneter Sulfosäure und Alkohol bis zur Auflösung. Wird dagegen die Sulfosäure vor dem Anreiben mit Alkohol nicht getrocknet, so entsteht mit Salpetrigsäuregas nur die *Diazonaphtolsulfosäure* (s. u.). Das Oxydationsproduct ist in Wasser sehr leicht, in Aether und Alkohol dagegen nicht löslich. Aus verdünntem Alkohol bildet es hellorangefarbene Blättchen; wird es aus wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt, so entstehen verfilzte, farblose Nadeln, die sich allmählich in die orangefarbenen Blättchen umwandeln. Beim Erhitzen schmelzen beide Körper unter völliger Zersetzung bei 230°. Schweflige Säure wirkt auf die Verbindung nicht ein [1]). Mit concentrirter Salzsäure erhält man daraus Chlorammon, mit Natronlauge Ammoniakentwickelung unter Bildung des Natronsalzes. Concentrirte Salpetersäure verbrennt den Körper sofort zu Phtalsäure. Mit Anilin giebt er die *Anilidoverbindung* $C_{10}H_4O$ $(-NHC_6H_5, -SO_3H, -NC_6H_5-)$, welche beim Sublimiren *p-Anilidonaphtochinonanilid*, $C_{10}H_5-O_{[4]}(-NHC_6H_{5[8]}, -NC_6H_{5[1]}-)$, liefert. Hieraus darf geschlossen werden, dafs die Sulfogruppe der Säure nicht in die Stellung [3] getreten ist. Obige *Diazonaphtolsulfosäure* bildet gelbe, in Wasser lösliche Nadeln. Sie liefert bei der Reduction die Amidosäure zurück; mit Phenolen in alkalischer Lösung tritt tiefrothe Färbung auf. Das *Kalisalz* bildet grofse, orange Nadeln. — Wird die Amidonaphtolsulfosäure in wässeriger Lösung erhitzt, so färbt sich dieselbe violett und beim Erkalten scheiden sich gleichgefärbte Nadeln aus. Dieselben sind in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich und werden nicht verändert durch kochende Salzsäure. Mit Kalilauge bilden sie ein broncefarbiges Kalisalz; beim Reduciren liefern sie einen weifsen, in Wasser unlöslichen Körper. Die Elementaranalyse ergiebt die Formel $C_{20}H_{14}N_2SO_6$, welche den Körper als ein Dinaphtylderivat erscheinen läfst.

F. Reverdin und Ch. de la Harpe [2]) liefsen sich die Her-

---

[1]) Vgl. Witt, JB. f. 1891, 2073. — [2]) Ber. 1892, 1400; Bull. soc. chim. [3] 7, 291; Arch. ph. nat. [3] 28, 49.

stellung eines Farbstoffes patentiren[1]), den Sie aus (1,2,4)-*Monoamidonaphtolsulfosäure* durch Kochen mit Natriumcarbonat und nachheriges Sulfuriren des entstandenen Oxydationproductes erhielten. Sie nehmen an, dafs dieser Farbstoff die *Imidooxynaphtalinsulfosäure* ist. Um sich nun das Untersuchungsgebiet zu sichern[2]), stellten Sie eine Anzahl Sulfosäuren von verschiedenen α- und β-Amidonaphtolen her und suchten aus denselben die jenem Farbstoff entsprechenden Verbindungen zu erhalten. I. *Derivate des α-Naphtols.* 1. Die *Monoamidonaphtolsulfosäure*, ($OH:NH_2:SO_3H = 1:2:4$), wird durch Reduction des Nitrosoderivates[3]) der Naphtolsulfosäure (1,4) oder der Azofarbstoffe erhalten, welche sich von dieser Säure ableiten[4]). Der Körper wird in viel Wasser gelöst und mit calcinirter Soda auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt. Die anfangs grüne Lösung wird allmählich braun und setzt ein violett schwarzes Pulver ab, das man abfiltrirt und mit Wasser auswäscht. Das braun gefärbte Filtrat färbt Wolle rothbraun. Der violette Farbstoff ist schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. Aus seinen Lösungen wird er mit Säuren in rothbraunen Flocken ausgefällt, die mit der Zeit krystallinisch werden. Man erhält nach P. Seidel[5]) aus dieser Amidonaphtolsulfosäure einen Farbstoff, wenn man dieselbe in verdünnter Lösung mit Natriumacetat an der Luft stehen läfst oder Luft hindurch bläst. 2. Die *Amidonaphtolsulfosäure* (1,4,2) wird erhalten, wenn man das Diazoderivat der *α-Naphtylaminsulfosäure* von Landshoff und Meyer[6]) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die so erhaltene *Naphtolsulfosäure*, der von Cleve[7]) beschriebenen entsprechend, mit Diazobenzolchlorid combinirt und dann reducirt. Die Amidonaphtolsulfosäure ist ein schwach röthliches Pulver, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure. In Gegenwart von

---

[1]) Patentanmeldung R. 6865 vom 22. September 1891; Franz. Patent Nr. 216353 vom 25. September 1891. — [2]) O. N. Witt und Kaufmann, JB. f. 1891, 2071; P. Seidel, dieser JB., S. 2089. — [3]) Durch Nitrosirung der König'schen *α-Oxynaphtoëmonosulfosäure*, JB. f. 1889, 1919. — [4]) König, JB. f. 1890, 1994; Witt, JB. f. 1891, 2071 f. — [5]) Dieser JB., S. 2089. — [6]) D. R.-P., Nr. 56563. — [7]) JB. f. 1891, 2069.

Natriumacetat färbt sie sich rothviolett. Beim Kochen mit Sodalösung wird die Lösung gelbbraun. Der hierbei entstehende Farbstoff kann weder mit Kochsalz noch mit Säuren gefällt werden und fixirt sich nur unvollkommen auf Wolle. 3. und 4. Wird die *Naphtylaminsulfosäure* 1,5 von Witt über die Diazoverbindung in Naphtolsulfosäure übergeführt und diese mit Diazobenzolchlorid combinirt, so erhält man das Gemisch zweier Farbstoffe mit verschiedener Stellung der Azogruppe. Der leichter lösliche Farbstoff besitzt eine gelbliche Farbe und liefert ein schwer lösliches Reductionsproduct. Die so hergestellte Amidonaphtolsulfosäure verhält sich beim Kochen mit Sodalösung genau wie die 1, 2, 4 - Sulfosäure. Der schwerer lösliche der beiden oben genannten Farbstoffe besitzt mehr rothe Nüance. Sein Reductionsproduct ist schwer löslich und liefert durch Oxydation mit Sodalösung einen braunen Farbstoff. Die Analogie mit den Säuren (1, 2, 4) und (1, 4, 2) läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs der erste Farbstoff ein Derivat der *Amidonaphtolsulfosäure* (1, 2, 5) und der zweite ein solches der *Amidonaphtolsulfosäure* (1, 4, 5) ist. Die *Monoamidonaphtolsulfosäure* (1,4,8), durch Reduction des Farbstoffes erhalten, der aus Diazobenzolchlorid und Naphtolsulfosäure (peri) entsteht, ist in Wasser und Salzsäure fast unlöslich. Die Farbe der ammoniakalischen Lösung ist anfangs gelb, später braun. Ihr Oxydationsproduct ist leicht löslich und wird mit Kochsalz nur unvollkommen gefällt. Auf Wolle wird es vollkommen fixirt. 6. Die *Amidonaphtoldisulfosäure* (1, 4, 2, 7), aus der *α-Naphtylamindisulfosäure* von Kalle[1]) in der gewöhnlichen Weise hergestellt, bildet weifse Krystalle, ist wenig löslich in Wasser, leicht in heifser, concentrirter Salzsäure. Die Lösung mit Soda nimmt an der Luft eine grüne Färbung an und scheidet mit Kochsalz einen Farbstoff ab, der Wolle rothviolett färbt. Auf Baumwolle wird er mit Metallbeizen fixirt. II. *Derivate des β-Naphtols.* 7. Die Lösung der *Monoamidonaphtolsulfosäure*[2]) (2,1,6) färbt sich mit Soda an der Luft erst gelbbraun, dann olivengrün.

---

[1]) D. R.-P., Nr. 8883 vom 21. Juli 1891. — [2]) Griefs, JB. f. 1881, 496; Meldola, daselbst, S. 880; O. N. Witt, JB. f. 1888, 2885.

Mit Kochsalz wird sodann ein Farbstoff niedergeschlagen, der sich in Wasser grün, in Säuren roth löst. Dieser Farbstoff fixirt sich auf Wolle mit schmutzig rothvioletter Nüance, auf Baumwolle bei Gegenwart von metallischen Beizen grau bis graugrün. 8. Die *Monoamidonaphtolsulfosäure* (2,1,7), von Witt[1]) beschrieben, leitet sich von der Casella'schen[2]) *β-Naphtol-δ-sulfosäure* ab. Durch Oxydation liefert sie einen dem vorigen sehr ähnlichen Farbstoff. 9. Die *Monoamidonaphtolsulfosäure* (2,1,8), durch Reduction von *Croceïnorange* gewonnen[1]), liefert bei der Oxydation einen Farbstoff, der den beiden vorigen in jeder Beziehung gleicht. 10. *Monoamidonaphtolsulfosäure* (2, 1, 5), aus *γ-Naphtylaminsulfosäure* erhalten[1]), löst sich in Sodalösung mit gelber Farbe, welche bald in Braun übergeht. Mit Kochsalz ist der Farbstoff nicht fällbar. Auf Wolle fixirt er sich mit gelbbrauner Farbe, auf gebeizter Baumwolle gar nicht. 11. *Monoamidonaphtoldisulfosäure* (2,1,3,6), aus *Ponceau* (2 g) durch Reduction erhalten[1]), bräunt sich an der Luft mit Sodalösung, liefert aber keinen Farbstoff. 12. Eine *isomere Disulfosäure* (2,1,6,8) durch Reduction von *Orange Gelb* erhalten[1]), färbt sich in Natriumcarbonatlösung braun. Daraus fällt Salzsäure einen rothen Farbstoff in sehr geringen Mengen, der genau die Eigenschaften besitzt wie der aus (2,1,8) Sulfosäure erhaltene. — Aus vorstehender Untersuchung ergiebt sich, dafs nur diejenigen Derivate des α-Naphtols im Stande sind, violettschwarze Farbstoffe zu liefern, welche die Hydroxylgruppe in Orthostellung zur Amidogruppe besitzen. Stehen diese beiden Gruppen in Parastellung, so entstehen braune, auf Wolle schlecht ziehende Farbstoffe[3]). Sämmtliche untersuchten Derivate des β-Naphtols haben die Amidogruppe orthoständig zur Hydroxylgruppe und färben auf Wolle rothbraun.

---

[1]) Witt, l. c. — [2]) JB. f. 1887, 2582; f. 1888, 2700. — [3]) Die Genannten haben auch mit anderen o- und p-ständigen Derivaten ähnliche Erfahrungen gemacht: Die *p-Amido-o-oxynaphtoësäure* und die *p-Monoamidosalicylsäure* liefern braune Farbstoffe; die *Diamidosalicylsäure*, welche eine Amidogruppe in Orthostellung bezüglich der Hydroxylgruppe enthält, die andere in Parastellung, liefert bei der Oxydation ein Braunviolett.

Otto N. Witt[1]) theilte mit, dafs Er im Anschlufs an Seine Arbeiten über die Sulfosäuren des β-Naphtochinons[2]) auch über die *Sulfosäuren* des *α-Naphtochinons* arbeite und bittet Er um Reservirung dieses Gebietes.

Organometallverbindungen.

E. Louise und Perrier[3]) erhielten krystallisirende Verbindungen von *aromatischen Ketonen* mit wasserfreien Metallchloriden, z. B. *Aluminiumchlorid*, indem Sie die Ketone in Schwefelkohlenstofflösung am Rückflufskühler erhitzten und allmählich das wasserfreie Metallchlorid eintrugen. Beim Abkühlen schieden sich dann die Doppelverbindungen in rothen, grünen oder braunen Krystallen ab. Die Verbindungen zersetzen sich an feuchter Luft, halten sich jedoch in trockenen Gläsern. Im Allgemeinen bilden sie sich leichter aus dem Metallchlorid und dem Keton im Entstehungszustande, als wenn man das Chlorid mit dem fertigen Keton erhitzt. Da nun theoretisch die meisten Ketone nach der Methode von Friedel und Crafts[4]) dargestellt werden können, während in der Praxis die Darstellung an der Unmöglichkeit der Trennung der Isomeren scheitert, so schlagen die Obigen vor, nicht die bei der Ketonsynthese erhaltene Aluminiumchloridreactionsgemische gänzlich mit Wasser zu zersetzen, sondern die Aluminiumchloriddoppelverbindungen fractionirt aus der Schwefelkohlenstofflösung auskrystallisiren zu lassen und die einzelnen Fractionen für sich mit Wasser zu behandeln. So wurde z. B. *Benzoylreten* sehr rein dargestellt, und zwar mit dem Schmelzpunkte von 114°. Auch vom Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Fluoren, Stilben, Diphenyl, Naphtalin, Mesitylen u. a. wurden sehr viele, gut krystallisirende Ketone erhalten.

M. Fileti und A. Cantalupo[5]) geben einen geschichtlichen Ueberblick über die verschiedenen Methoden zur Herstellung des

[1]) Ber. 1892, 735. — [2]) JB. f. 1891, 2074. — [3]) Compt. rend. 114, 1377. — [4]) JB. f. 1884, 528. — [5]) Gazz. chim. ital. 22b, 387.

Zinkäthyls. Die gebräuchlichste Methode, trockene Zinkspäne mit Jodäthyl und etwas Zinkäthyl zu erhitzen, sodann zu destilliren, wurde von Ihnen etwas abgeändert. Sie beobachteten, dafs bei Gegenwart von mehr Zinkäthyl sich das Jodäthyl sehr leicht mit Zink zu ersterem umsetzt, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch, und unabhängig vom Licht. Sie empfehlen daher, aus Glaskolben die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen und in jeden 80 g trockene Zinkspähne, 100 g Jodäthyl und etwas Zinkäthyl zu bringen; die Kolben werden mit Korkpfropfen verschlossen und einige Tage lang im diffusen Licht sich selbst überlassen. Bald scheiden sich Krystalle des Jodzinkäthyls ab und nach einer Woche ist alles Jodäthyl verschwunden; Zink und die Wände des Gefäfses sind mit grofsen Krystallen dieser Verbindung bedeckt. Man destillirt dann aus dem Oelbade in einer Kohlensäureatmosphäre. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Ed. H. Keiser[1]) untersuchte die Zusammensetzung der explosiven *Acetylenverbindungen des Silbers und Kupfers*, veranlafst durch die widersprechenden Angaben, die sich hierüber in der Literatur[2]) finden. Das Acetylen wurde aus Aethylenbromid und alkoholischer Kalilauge bereitet, sowie, nachdem es mit letzterer gereinigt, in ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorid und Silbernitrat eingeleitet; der erhaltene Niederschlag in Kohlensäureatmosphäre mit Ammoniakwasser, dann mit reinem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Aether gereinigt, sowie getrocknet. Die Silberverbindung wurde in einem abgeschlossenen Gefäfse zur Explosion gebracht, wobei als einziges Gas nur Kohlendioxyd, kein Wasserdampf sich fand. Eine Silberbestimmung, ausgeführt durch Zersetzung mit Salzsäure, ergab einen Silbergehalt, welcher der Formel C_2Ag_2 entspricht. Bei der Kupferverbindung machte es grofse Schwierigkeiten, den Zutritt von Sauerstoff aus der Luft zu verhüten. Das reinste *Acetylenkupfer* wurde erhalten durch Einleiten von Acetylen in Wasser, in welchem Kupferhydroxyd suspendirt war. Die reine Verbindung wurde mit Sal-

[1]) Am. Chem. J. 14, 285. — [2]) Miasnikoff, JB. f. 1861, 647; Reboul, JB. f. 1862, 445; Berthelot, JB. f. 1866, 510; Blochmann, JB. f. 1874, 319.

petersäure zersetzt und deren Kupfer als Oxyd bestimmt. Wasserstoff war hier ebensowenig wie beim Silberacetylen vorhanden. Die aus dem Kupfergehalt sich berechnende Formel ist C_2Cu_2. Die Silber- und Kupferverbindung des Acetylens sind somit aus dem Acetylen einfach entstanden zu denken durch Ersatz des Wasserstoffs durch Metall, wie ja auch Berthelot[1]) Acetylenkalium, C_2K_2, und Acetylennatrium, C_2Na_2, direct aus den Componenten erhielt.

Th. W. Richards[2]) erhielt *Cupriammoniumacetobromid*, $CuBr-C_2H_3O_2(NH_3)_2$, durch Behandeln von Bromkupfer mit Alkohol nebst concentrirtem Ammoniak und Auflösen des Niederschlages in Essigsäure. Die Verbindung krystallisirt dann bei gutem Abkühlen in prismatischen Krystallen, die sich an der Luft unverändert halten und in Alkohol fast unlöslich sind. Dieselben werden durch Wasser zersetzt.

E. Fink[3]) erhitzte, entsprechend den Schützenberger-schen Versuchen[4]), trockenes *Palladiumpulver* mit *Phosphorpentachlorid* im Sandbade auf 250° und erhielt *Phosphorpalladiumchlorid*, $PCl_3.PdCl_2$. Dasselbe bildet aus Benzol braune Nadeln, die sich an der Luft zersetzen. Mit Wasser entsteht aus ihnen Salzsäure und folgende Säure, $P(OH)_3PdCl_2$. Läfst man auf das Chlorid *Methylalkohol* tropfenweise unter guter Kühlung einwirken, so erhält man den *Methylester* dieser Säure, $P(OCH_3)_3$ $PdCl_2$; derselbe läfst sich aus Benzol umkrystallisiren. Der *Aethylester*, in analoger Weise erhalten, bildet, wie der vorige, gelbe Nadeln, die sich mit Wasser und Alkohol zersetzen.

L. Pesci[5]) suchte die *Constitution der Quecksilberanilinverbindungen* festzustellen und liefs zu diesem Zwecke Quecksilberoxyd im Entstehungszustande auf Anilin einwirken. In eine wässerige *Anilinlösung*, die mit *Natronlauge* vermischt ist, wird eine Lösung von *Quecksilberchlorid* eingetropft. Das hierbei ausfallende krystallinische Pulver wird auf dem Filter gesammelt

---

[1]) l. c. — [2]) Ber. 1892, 1492. — [3]) Compt. rend. 115, 176. — [4]) JB. f. 1870, 384. — [5]) Gazz. chim. ital. 22a, 373; Accad. dei Lincei Rend. [5] 1a, 312.

und mit Anilinwasser ausgewaschen. Ueber Schwefelsäure getrocknet bildet es farblose, mikroskopische Octaëder, die alkalisch reagiren und einen ätzenden Geschmack besitzen. Seine procentische Zusammensetzung läfst auf die Formel $4\,C_6H_5HgN\,.\,5\,C_6H_7N$ schliefsen. Die gewöhnlichen Lösungsmittel, mit Ausnahme des Wassers, zersetzen den Körper unter Bildung einer braunen Substanz. In warmem Wasser löst sich derselbe wenig; aus dieser Lösung scheiden sich beim Abkühlen verschiedene Körper von hellgelber bis dunkelbrauner und schwarzer Farbe aus. Zieht man die ursprüngliche Substanz mit heifsem Anilinwasser aus, das 2 Proc. Aetzkali enthält, so scheiden sich beim Abkühlen quadratische Tafeln ab; wendet man Anilinwasser mit 15 Proc. Aetzkali an, so tritt theilweise Zersetzung ein und es krystallisirt ein Körper in hexagonalen Tafeln aus. Die ersteren besitzen die Zusammensetzung $6\,C_6H_5HgN$, $7\,C_6H_7N$; der letztere C_6H_5HgN, C_6H_7N. Beide stellen somit, wie auch der ursprüngliche Körper, Anilinverbindungen einer neuen Base, des *Quecksilberphenylamins* oder *Quecksilberanilins*, vor. Werden dieselben in wässeriger Lösung mit verdünnten Säuren behandelt, so tritt anfangs starker Anilingeruch auf; wird soviel Säure zugesetzt, dafs Sonnenblumenpapier eben neutrale Reaction anzeigt, so ist immer noch freies Anilin vorhanden. Damit ist deutlich bewiesen, dafs es sich hier um wahre molekulare Verbindungen von Quecksilberanilin und Anilin handelt, bei deren Bildung jenes sich zuerst mit der Säure sättigt. Wird auf diese Weise eine der oben genannten Anilinverbindungen mit Essigsäure in der angegebenen Weise neutralisirt, so erhält man das *Quecksilberanilinacetat*, $C_6H_5NHg\,.\,C_2H_4O_2$, in farblosen oder schwach gelben, stark lichtbrechenden Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, leicht löslich in Essigsäure sind. Man gewinnt die Substanz auch durch Zusatz von essigsaurem Anilin zu einer Lösung der Anilinverbindungen. Wird dem Acetat in fein vertheiltem Zustande, in Wasser suspendirt, stark verdünnte Kalilauge hinzugefügt, so scheiden sich alsbald farblose, perlmutterglänzende Täfelchen ab, welche das reine *Quecksilberanilin*, C_6H_5NHg, darstellen. Sie sind wenig in Wasser, gar nicht in Alkohol und Aether löslich; die Lösung

reagirt stark alkalisch. Die Base zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und bildet mit Säuren in Wasser unlösliche Salze; diese letzteren werden durch Schwefelwasserstoff leicht zersetzt. Wird eine essigsaure Lösung des Acetats mit salpetersaurem Natron versetzt, so entsteht eine weiſse Fällung von *Quecksilberanilinnitrat*, $C_6H_5NHg.HNO_3$, unlöslich in Wasser, mineralischen Säuren und Laugen. Das *Sulfat*, aus dem Acetat mit Schwefelsäure erhalten, bildet mikroskopische, farblose Nadeln; bei 150° zersetzt es sich ohne zu schmelzen; seine Reaction ist sauer. Das *Jodhydrat* ist ein hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Säuren. Das *Bromhydrat* löst sich einigermaſsen in Lauge. Das *Chlorhydrat*, aus der Anilinverbindung des Quecksilberanilins mit Salzsäure erhalten, ist ein amorphes, blaſsgelbes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Kalilauge. Diese Verbindung ist identisch mit der von Förster[1]) erhaltenen und Mercuriphenylammonchlorür genannten Substanz. Wird eine Lösung des Chlorhydrats mit einer solchen von Anilinchlorhydrat gemischt, so krystallisirt ein Doppelsalz, $C_6H_5HgN.HCl.C_6H_5NH_2.HCl$, aus; dasselbe zersetzt sich oberhalb 150°. Aus seiner wässerigen Lösung scheiden sich beim Stehen feine Nädelchen aus, die bis jetzt noch nicht untersucht wurden. Dieses Doppelsalz dürfte identisch sein mit dem von Gerhardt[2]) und U. Schiff[3]) erhaltenen Einwirkungsproduct der alkoholischen Quecksilberchloridlösung auf Anilin.

A. Piccinini und G. Ruspaggiari[4]) untersuchten einzelne der von Pesci[5]) dargestellten Körper genauer. Sie verglichen die Reactionen des von Ihm erhaltenen Doppelchlorids mit denen des Gerhardt'schen[6]) Salzes, das auch von U. Schiff[7]) erhalten worden war. Von beiden Salzen wurde das Zersetzungsproduct mit Wasser hergestellt und diese beiden Körper untersucht. Werden beide Substanzen mit Wasser eine Zeitlang auf dem

[1]) JB. f. 1874, 603. — [2]) Gerhardt, Trait. de chim. org. III, 86. — [3]) JB. f. 1863, 412. — [4]) Gazz. chim. ital. 22b, 604. — [5]) Oben. — [6]) Gerhardt, Trait. de chim. org. III, 86. — [7]) JB. f. 1863, 412.

Wasserbade digerirt und dann abfiltrirt, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Abkühlen Krystalle des Doppelsalzes von Anilin-Quecksilberanilinchlorhydrat aus. Der in Wasser unlöslich gebliebene Theil ist ein gelbes Pulver, das mit Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber, Anilinchlorhydrat und Salzsäure liefert. Die Elementaranalyse ergab für beide die Zusammensetzung $2\,HgC_6H_5NHCl\,.\,HgCl_2$. Folglich sind das Pesci'sche und das Gerhardt'sche Product identisch. — Das von Schiff[1]) unter dem Namen Quecksilberanilinacetat, gemäfs der Formel $(C_2H_3O_2)_2Hg\,.\,2\,C_6H_7N$, beschriebene Reactionsproduct aus Anilin und Quecksilberacetat ist in Wasser leicht löslich; die Lösung zersetzt sich indefs unter Ausscheidung von prismatischen Krystallen, die in Wasser völlig unlöslich sind. Dieselbe Substanz erhält man auch, wenn man das Schiff'sche Salz bei Gegenwart von viel Wasser herstellt. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung $C_6H_5HgNC_2H_4O_2$. Dafs hier wirklich das Pesci'sche *Quecksilberanilinacetat* vorliegt, geht daraus hervor, dafs mit Kalilauge das freie Quecksilberanilin daraus erhalten werden kann. Die Schiff'sche Verbindung gehört somit ebenfalls in die Reihe der Quecksilberanilinderivate. — In der Literatur findet sich eine Verbindung, $Hg(NO_3)_2\,.\,2\,C_6H_7N$, aufgezeichnet, die entsteht, wenn man eine möglichst neutrale Lösung von Quecksilbernitrat in eine schwach saure Anilinlösung einträgt. Wenn man die so erhaltene weifse Krystallmasse mit heifsem Wasser behandelt, so entsteht das sogenannte Diquecksilberanilnitrat; gleichzeitig spaltet sich Anilinnitrat ab. Dieses Diquecksilberanilnitrat liefert mit Kalilauge Quecksilberanilin, ist also weiter nichts als das *Quecksilberanilinnitrat*, das von Pesci bereits (S. 2098) beschrieben wurde.

Pesci[2]) berichtete ferner über *Methylphenylquecksilberammonium*. Wird *Methylanilin* mit Quecksilberacetat in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so erhält man das Acetat des *Methylphenylquecksilberammoniums*. Wird dasselbe in fein gepulvertem Zustande in Wasser suspendirt und mit Kalilauge

[1]) l. c. — [2]) Gazz. chim. ital. 22b, 32; Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b. 431.

behandelt, so entsteht die *freie Base* $CH_3C_6H_5 . HgNOH$ in farblosen, perlmutterglänzenden Täfelchen. Sie besitzt stark alkalische Reaction und ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol; durch heifses Wasser wird sie zersetzt. Mit Säuren bildet die Base wenig beständige Salze. Das *Acetat*, in der oben beschriebenen Weise erhalten, ist eine weifse Masse, die in farblosen Tafeln krystallisirt und die Zusammensetzung $CH_3C_6H_5 . HgNC_2H_3O_2$ besitzt. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in warmem Alkohol; bei 149° schmilzt es unter Zersetzung. Das *Chlorid*, $CH_3C_6H_5 . HgNCl$, aus dem Vorigen durch Umsetzung mit Kaliumchlorid erhalten, ist ein gelbliches, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol; es dunkelt am Licht und zersetzt sich bei 108°. Das *Bromid* wird entsprechend dargestellt und verhält sich wie das Vorige. Das saure *Nitrat*, $CH_3C_6H_5 . HgNNO_3 . NO_3H$, aus der freien Base mittelst eines starken Ueberschusses von Säure erhalten, stellt glänzende, farblose, hexagonale Tafeln vor. Es löst sich leicht in Wasser wie Alkohol und ertheilt der Lösung stark saure Reaction. Die Lösung zersetzt sich leicht unter Abscheidung einer gelben, flockigen Substanz. Die Flüssigkeit nimmt bei Wasserbadtemperatur eine blaue Farbe an; am Licht färbt sich dieselbe grünlich. Das *saure Sulfat* wird ebenfalls aus der freien Base erhalten. Es scheidet sich in kleinen, mikroskopischen Prismen aus, die beim Trocknen über Schwefelsäure ihr Aussehen nicht ändern. In Wasser lösen sie sich und verleihen der Lösung stark saure Reaction. Bei 130° zersetzen sie sich unter Bildung einer braunen Substanz.

P. Schützenberger[1]) erhielt, unter Fortsetzung Seiner und Colsons[2]) Untersuchungen, unter veränderten Versuchsbedingungen, eine *neue Siliciumkohlenstoffverbindung SiC*. In einem kleinen Tiegel aus Retortenkohle mit ebensolchem Deckel wurden hierfür gleiche Theile krystallisirtes, gepulvertes *Silicium* und Kieselsäure gemischt; der Tiegel wurde in einen etwas gröfseren, feuerfesten Tiegel gesetzt und der Zwischenraum zwischen beiden mit einem Gemisch von Thon und Rufs ausgefüllt. Dieser zweite

[1]) Compt. rend. 114, 1089. — [2]) JB. f. 1881, 202 f.

Tiegel stand in einem dritten, mit Rufs gefüllten. Das Ganze wurde mehrere Stunden lang in einem Ofen auf lebhafter Rothgluth erhalten. Die Kieselsäure tritt hierbei nicht in Reaction, sondern dient nur zur feineren Vertheilung des Siliciums. Nach Beendigung des Versuches ist die Masse etwas zusammengesintert und dunkelgrün. Sie wird zerstofsen und die Kieselsäure mit mäfsig concentrirter Flufssäure ausgezogen; gleichzeitig wird hierbei auch etwas Silicium-Stickstoff entfernt, der sich bei der Reaction gebildet hat; der Rückstand ist hellgrün. Er liefert mit schmelzendem Aetzkali Wasserstoff; von Chlor wird er bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig angegriffen unter Bildung von Siliciumchlorid und Kohle. Die Reaction mit Chlor ist dagegen sehr intensiv bei höheren Temperaturen. Der Körper besitzt die Zusammensetzung SiC; er ist unschmelzbar und wandelt sich bei höheren Temperaturen (Weifsgluth) in das *Oxycarbür*, SiCO, um. — Man hat sich den Siliciumkohlenstoff entstanden zu denken durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Silicium, wobei aber der Kohlenstoff des Kohlenoxyds nicht von dem Kohlentiegel stammt, wie sich durch genaue Tarirung der Tiegel beweisen läfst.

J. E. Reynolds[1]) untersuchte, im Anschlufs an frühere[2]) Arbeiten, die Einwirkung von *Siliciumtetrachlorid* auf *substituirte Phenylamine*. Während Anilin und seine Homologen mit Siliciumtetrachlorid und -bromid Verbindungen liefern von der allgemeinen Formel $Si(RNH)_4$, liefert dagegen *Diphenylamin* eine derartige Verbindung nicht, sondern es entsteht ein nur wenig festes Additionsproduct, das sich schon bei 81° zersetzt. Trägt man Siliciumtetrachlorid in eine Lösung von *Aethylanilin* ein, so bekundet sowohl die auftretende Wärme wie der intensive Farbenwechsel das Eintreten einer Verbindung und es krystallisirt ein Theil des gebildeten salzsauren Salzes von Aethylanilin heraus, während der Rest des Chlorhydrats mit der entstandenen *Siliciumäthylanilin*verbindung zusammenbleibt und sich weder durch Lösungs- noch durch Fällungsmittel von der Siliciumverbindung trennen

---

[1]) Chem. Soc. J. 61, 453. — [2]) JB. f. 1889, 1943 f.

läfst. Das Gemisch stellt ein Oel vor, das sich beim Destilliren im Vacuum zersetzt. Auch aus *Diäthylanilin* scheint analog eine *Verbindung* $Si[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_4$ in geringer Menge zu entstehen. Dieselbe liefs sich jedoch nicht direct fassen, sondern nur das entstandene salzsaure Salz des Diäthylanilins konnte in einiger Menge nachgewiesen werden. Auch als unter Druck bei 140° gearbeitet wurde, gelang es nicht, die Siliciumverbindung zu gewinnen.

H. N. Stokes[1]) giebt eine kurze Notiz über *Benzylsilicate.* Wird ein fetter Alkohol mit *Siliciumtetrachlorid* in Reaction gebracht, so entsteht ein *Orthosilicat* in theoretischer Ausbeute; die Reaction ist sehr heftig, zugleich tritt Temperaturverminderung ein. Nimmt man statt des Alkohols ein Phenol, so geht die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht vor sich[2]), es mufs vielmehr lange Zeit gekocht werden, bis die Umwandlung in den Ester vollendet ist. *Benzylalkohol* verhält sich nun gegen Siliciumtetrachlorid mehr wie ein fetter Alkohol, als wie ein Phenol, denn es tritt sofort Temperaturerniedrigung ein und die Reaction verläuft stürmisch, jedoch nicht so glatt und einfach, wie z. B. beim Aethylalkohol. Es bildet sich nämlich eine ziemliche Menge Benzylchlorid; das Siliciumtetrachlorid, welches einen Theil seines Chlors hierdurch verloren hat, bildet Polysilicate, und ein Theil des verwendeten Benzylalkohols bleibt unverändert. Das entstandene *Benzylsilicat* läfst sich abdestilliren. Wird aber die Destillation wiederholt, so zersetzt sich die Siliciumverbindung vollständig unter Bildung von Wasser, Toluol, Stilben, Anthracen und anderen hochsiedenden Producten unbestimmter Natur. Die Bildung von Benzylchlorid erinnert an die Umsetzung von Benzylalkohol mit Bortrichlorid[3]), wobei ebenfalls das Hauptproduct Benzylchlorid ist.

In Fortsetzung[4]) Seiner Untersuchungen über die Einwirkung von *Phosphoroxychlorid auf Siliciumester* fand H. N. Stokes[5])

---

[1]) Am. Chem. J. 14, 547. — [2]) Hertkorn, JB. f. 1885, 1231. — [3]) Councler, JB. f. 1877, 867. — [4]) JB. f. 1891, 467 f. — [5]) Am. Chem. J. 14, 545.

einen wesentlichen Unterschied im Verhalten der aromatischen und aliphatischen Siliciumester. Während die letzteren [1]) *Siliciumphosphorylchlorid* liefern, das sich erst mit Phosphorpentachlorid in *Siliciumtetrachlorid* umwandelt, geben die aromatischen Ester direct *Siliciumtetrachlorid*. Derart lieferte *Phenylorthosilicat* [2]) mit Phosphoroxychlorid nach längerem Erhitzen auf 240° beim Fractioniren als einzige Siliciumverbindung Siliciumtetrachlorid, sowie aufserdem noch *Phenylphosphorsäurechlorid*, $POCl_2(OC_6H_5)$, *Diphenylphosphorsäurechlorid*, $POCl(OC_6H_5)_2$, und *Phenylphosphat*. Die Halogenverbindungen verschiedener Metalle verhalten sich in dieser Hinsicht ähnlich wie Phosphoroxychlorid. Z. B. bildet Aluminiumchlorid mit Leichtigkeit aus aromatischem Siliciumester Siliciumtetrachlorid, während fette Ester ganz andere und complicirte Producte liefern.

Organische Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen.

Paul Heermann [3]) versuchte *organische Phosphorverbindungen* herzustellen, bei welchen der Phosphor ähnlich gebunden ist, wie der Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff im Pyrrol, Thiophen und Furfuran. Zu einem *„Phosphen“*, (–CH=CH–PH–CH=CH–) suchte Er durch Behandeln von *Schleimsäure* mit Phosphorwasserstoff oder Phosphorcalcium unter den verschiedensten Bedingungen zu gelangen, jedoch vergeblich. Ebensowenig konnte er aus *Aethylendiketon* mit Phosphorwasserstoff, Jodphosphonium etc. ein Phosphenderivat erhalten. Auch gelang es nicht, ein Phosphid aus *Benzil* und Phosphorwasserstoff zu gewinnen. Es scheinen somit derartige Phosphorverbindungen nicht existenzfähig zu sein.

A. W. v. Hofmann und F. Mahla [4]) erhielten *Schwefelverbindungen* des *Mono-* und *Diäthylphosphins*; Sie veröffentlichten einen Theil des erzielten Resultates, soweit es sich auf das Di-

---

[1]) JB. f. 1891, 467 f. — [2]) Hertkorn, JB. f. 1885, 1231 f. — [3]) J. pr. Chem. [2] 45, 296. — [4]) Ber. 1892, 2436.

äthylphosphin erstreckt. Die Schwefelverbindungen werden danach mit Schwefel oder mit Schwefelkohlenstoff erhalten; im Folgenden sind nur diejenigen beschrieben, welche aus Schwefel direct erhalten wurden. Die *Aethylphosphine* entstanden nach der früheren [1]) Vorschrift Hofmann's mittelst Zinkoxyd, Jodphosphonium und Jodäthyl und liefsen sich im Wasserstoffstrome in einem eigens construirten *Apparat* [2]) destilliren. *Diäthylphosphin* (1 Mol.) wurde unter Eiskühlung mit *Schwefel* (2 Atome) in Reaction gebracht; nach geringer freiwilliger Verdunstung des als Lösungsmittel verwendeten Aethers schieden sich harte, in Wasser unlösliche Krystalle ab, deren genauere Untersuchung noch nicht beendet ist (siehe unten). Die ölig schmierige Mutterlauge mischt sich mit Alkohol und reagirt sauer. Beim Behandeln mit Ammoniak in geringem Ueberschufs in der Hitze schieden sich zunächst noch mehr von den erwähnten Krystallen ab. Aus dem heifsen Filtrat krystallisirten feine, weifse Nadeln aus, die bei 95° schmolzen, in siedendem Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff sich leicht lösten, sublimirten und mit Wasserdampf flüchtig waren; mit Silbernitrat und Bleinitrat fand erst Umsetzung statt, als mit Natronlauge versetzt wurde. Alle diese Eigenschaften, sowie auch die Analyse, sprechen dafür, dafs hier *Triäthylphosphinsulfid* von Cahours und Hofmann [3]) vorlag. Das Filtrat von diesem Sulfid wurde eingedampft. Beim Erkalten erstarrte dasselbe zu einem Krystallbrei, welchem durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff noch etwa anhaftendes Triäthylphosphinsulfid entzogen wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigt diese Substanz den Schmelzpunkt 193°. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Abspaltung von Schwefelammonium. Bei raschem Erhitzen ist sie sublimirbar, bei langsamem zersetzt sie sich. Ihre wässerige Lösung giebt mit Schwermetallsalzen Fällungen, durch Natronlauge wird Ammoniak ausgetrieben. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dafs der vorliegende Körper das Ammoniumsalz einer geschwefelten Phosphinsäure ist. Seine Analyse liefert die Formel $(C_2H_5)_2PS-SNH_4$. Wird die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlor-

[1]) JB. f. 1871, 759. — [2]) Abbildung in der Originalabhandlung. — [3]) JB. f. 1857, 376.

wasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich die freie Säure, die *Diäthyldithiophosphinsäure*, als Oel aus. Dieselbe löst sich in allen Verhältnissen in Aether, dagegen nicht in Wasser. Kohlensäure wird durch sie ausgetrieben. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. Die Säure ist ein vollkommenes Analogon der früher [1]) beschriebenen *Diäthylphosphinsäure*, und beide Verbindungen lassen sich auf die unterphosphorige Säure beziehen: Unterphosphorige Säure $= H_2PO-OH$, Diäthylphosphinsäure $= (C_2H_5)_2PO-OH$, Diäthyldithiophosphinsäure $= (C_2H_5)_2PS-SH$. Die Diäthylphosphinsäure kann aus dem Ammoniumsalz der Thiosäure durch Oxydation mit Brom und nachheriges Kochen mit Silberoxyd in Form ihres Silbersalzes erhalten werden. Aus einer verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes fällt mit Silbernitrat das *Silbersalz* der Diäthyldithiophosphinsäure in Form von schönen, weifsen Nadeln, die sich in kaltem Alkohol fast nicht lösen. Aus dem Natriumsalz der Säure entsteht nach der Baumann-Schotten'schen [2]) Methode leicht der *Benzoylester*. Derselbe ist in allen Lösungsmitteln aufser Wasser löslich und besitzt den Schmelzpunkt 54°. — Die oben erwähnten Krystalle, die sich aus der ätherischen Lösung von Diäthylphosphin und Schwefel ausscheiden, wurden aus Alkohol umkrystallisirt; sie bildeten dann harte, diamantglänzende, hexagonale Säulen vom Schmelzpunkte 105° und der Zusammensetzung $C_8H_{20}S_5P_2$. Sie lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in frischem Schwefelammonium unter Schwefelwasserstoffentwickelung. Beim Erhitzen scheidet diese Lösung reichlich Schwefel ab und enthält dann nur noch das oben beschriebene diäthyldithiophosphinsaure Ammonium. Der Schwefel der Substanz läfst sich durch Brom leicht zu Schwefelsäure oxydiren. Hieraus darf man schliefsen, dafs jene Schwefelatome unter sich oder an Phosphor gebunden sind; die Löslichkeit in Schwefelammonium charakterisirt den Körper als ein Sulfid. Die Ersteren glauben sich darum berechtigt, die Substanz als *Diäthyldithiophosphinsulfinid*, $(C_2H_5)_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup S-S \diagdown}{\diagdown S-S-S \diagup}P(C_2H_5)_2$, ansprechen zu dürfen.

[1]) JB. f. 1872, 769. — [2]) Baumann, JB. f. 1886, 1426 f.

H. Sachs[1]) stellte das *Thiophenchlorphosphin*, $(C_4H_3S)PCl_2$, dar, indem Er im Anschlufs an die Arbeiten von A. Michaelis[2]) *Thiophen* mit *Phosphortrichlorid* und Aluminiumchlorid erhitzte. In besserer Ausbeute erhielt Er jedoch diese Verbindung durch Ueberleiten von Thiophendämpfen mit Phosphortrichlorid über glühenden Bimsstein. Die Substanz siedet bei 218° und wird von Wasser zersetzt. Sie gleicht fast in jeder Hinsicht dem Phosphenylchlorid auffallend. Wahrscheinlich befindet sich der Chlorphosphinrest darin in der α-Stellung. Durch Zuleiten von Chlor zu diesem Dichlorphosphin entsteht das *Tetrachlorphosphin*, $(C_4H_3S)PCl_4$. Dasselbe besitzt die äufseren Merkmale des Phosphorpentachlorids und Phosphenyltetrachlorids; es wird wie diese durch Wasser in das Oxychlorid und dann in die Phosphinsäure übergeführt. Das *Thiophenoxychlorphosphin*, $(C_4H_3S)POCl_2$, entsteht am besten aus dem Tetrachlorphosphin durch Einleiten von Schwefeldioxyd. Es siedet bei 258 bis 260°. Die *thiophenphosphinige Säure*, $(C_4H_3S)PO_2H_2$, aus dem Dichlorphosphin mit Wasser erhalten, bildet nadelförmige Krystalle, die bei 70° schmelzen. Wird das Tetrachlorid in Wasser eingetragen und erwärmt, so erhält man die *Thiophenphosphinsäure*, $(C_4H_3S)PO(OH)_2$, in weifsen Krystallen vom Schmelzpunkte 159°. Ihr *Silbersalz* ist weifs und löst sich sowohl in Ammoniak wie in Salpetersäure. Durch Behandeln des Dichlorphosphins mit Zinkäthyl erhält man *Thiophendiäthylphosphin*, vom Siedepunkte 225°. Wird dasselbe mit Jodmethyl zusammengebracht, so scheidet sich sofort das *Thiophendiäthylmethylphosphoniumjodid* als weifses Pulver ab. Es löst sich nicht in Aether und schmilzt bei 122°. Mit Platinchlorid liefert dasselbe leicht ein Doppelsalz.

A. Michaelis und F. Rothe[3]) erhielten die den Nitroverbindungen entsprechenden *Phosphinoverbindungen* durch Einwirkung der *Phosphinsäuren* auf die *Chloride* derselben: $R{-}PO(OH)_2 + R{-}POCl_2 = 2R{-}PO_2 + 2HCl$ oder durch Einwirkung

[1]) Ber. 1892, 1514. — [2]) Siehe A. Michaelis u. A., JB. f. 1873, 826; f. 1874, 853 f.; f. 1875, 748 ff.; f. 1879, 777; f. 1880, 941 f.; f. 1882, 1048 f.; f. 1884, 1361 f.; f. 1885, 1614. — [3]) Ber. 1892, 1747.

von *Phosphorpentachlorid* auf die *Phosphinsäuren*, $R{-}PO(OH)_2 + PCl_5 = R{-}PO_2 + 2HCl + POCl_3$. Die Phosphinverbindungen bilden weifse, krystallinische Pulver, die wie Phosphorsäureanhydrid Wasser aus der Luft anziehen unter Uebergang in die Phosphinsäuren, und sich durch ihre Löslichkeit in Benzol wie Chloroform von den Phosphinsäuren unterscheiden. Das *Phosphinobenzol*, $C_6H_5{-}PO_2$, bildet sich beim Erwärmen von Phosphenylsäure und Phosphenyloxychlorid. Es schmilzt bei 100° und ist an der Luft nicht beständig. Das *p-Phosphinotoluol* schmilzt einen Grad höher als die vorige Verbindung und zeigt genau das gleiche Verhalten wie diese. Das *Phosphinpseudocumol*, $(CH_3)_3C_6H_2PO_2$, aus Pseudocumylchlorphosphin erhalten, krystallisirt aus Benzol in Blättchen, die bei 216° schmelzen. Es ist an der Luft ziemlich beständig. — Am Schlufs Ihrer Abhandlung bringen Dieselben eine Zusammenstellung der den Nitro-, Azo- und Amidobenzol entsprechenden Phosphor- und Arsenverbindungen, auf welche hier verwiesen werden mufs.

O. Holle[1]) untersuchte die Reactionsfähigkeit des dem Dimethyl- und Diäthylanilin entsprechenden *Dimethyl-* und *Diäthylphenylphosphins*[2]), sowie der entsprechenden *Arsine*. Durch Erhitzen der Phosphine mit Benzaldehyd und Chlorzink in Kohlensäureatmosphäre entstand freilich nur eine Chlorzinkdoppelverbindung des Phosphins. Die erwartete Substitution in der p-Stellung zum Phosphor trat nicht ein. Auch bei Anwendung von Aluminiumchlorid als Condensationsmittel trat die gewünschte Reaction nicht ein. Wurde statt des Benzaldehyds *Benzalchlorid* verwendet, so resultirte das Additionsproduct[3])

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown & & \diagup CHCl{-}C_6H_5 \\ & P & \\ (CH_3)_2 /\!\!/ & & \diagdown Cl \end{matrix}$$

, das beim Zusammenbringen mit Wasser ein Chloratom gegen die Hydroxylgruppe austauschte. Als nunmehr von Neuem Benzaldehyd und Dimethylphenylphosphin bei

[1]) Ber. 1892, 1518. — [2]) Dargestellt von Michaelis und Ananoff, JB. f. 1875, 751. — [3]) Holle giebt hierfür seltsame Formeln, z. B.

$$C_6H_5CHCl.P\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \diagdown \\ \diagdown (CH_3)_2 \diagup\end{matrix}Cl.$$

Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 100° erhitzt wurden [1]), trat Reaction ein, und es entstand eine *Verbindung* $\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix} > P < \begin{matrix} CHC_6H_5 \\ | \\ O \end{matrix}$, welche mit Salzsäure in die aus Benzalchlorid erhaltene übergeführt werden konnte. Somit verhält sich das Dimethylphenylphosphin nicht wie das Dimethylanilin, sondern ähnlich einem fetten Phosphin. Die *Diäthylverbindung* ist sehr wenig reactionsfähig. — Das *Dimethylphenylarsin*, $C_6H_5As(CH_3)_2$, reagirt mit Benzalchlorid ganz entsprechend dem Phosphin.

Durch Einwirkung von *Arsentrichlorid* auf *tertiäre aromatische Amine* erhielten A. Michaelis und J. Rabinerson [2]) Verbindungen, welche hinsichtlich ihrer Entstehung vollkommen den aus Phosphortrichlorid [3]) erhaltenen entsprechen. Bei Anwendung von *Dimethylanilin* entsteht je nach der Art der Einwirkung entweder vorwiegend die primäre Verbindung, das *Dimethylanilinchlorarsin*, $(CH_3)_2NC_6H_4AsCl_2$, oder das tertiäre *Arsendimethylanilin*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3As$. Beide Körper lassen sich durch concentrirte Natronlauge trennen, in welcher sich das Chlorarsin löst, während die tertiäre Verbindung darin unlöslich ist. *Dimethylamidophenylarsenoxyd (Dimethylanilinarsenoxyd)* wird erhalten, wenn man 15 g *Dimethylanilin* mit 25 g Arsenchlorür im Bechergläschen zusammenrührt und 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dem entstandenen Syrup wird, in kaltem Wasser aufgelöst, so lange Natronlauge hinzugegossen, bis der entstandene Niederschlag sich zum gröfsten Theile wieder gelöst hat. Das ungelöst gebliebene tertiäre Arsendimethylanilin wird abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Auf Zusatz von Sodalösung fällt das *Dimethylanilinarsenoxyd*, $(CH_3)_2NC_6H_4AsO$, als weifses Pulver aus. Entsprechend der Nitrosoverbindung kann man die Substanz auch als *Arsenosodimethylanilin* bezeichnen. Sie schmilzt bei 75°, ist leicht löslich in Chloroform und heifsem Alkohol, unlöslich in Wasser. Säuren gegenüber verhält sie sich wie eine

---

[1]) Ein eigentlicher Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Versuche ist aus dem Original nicht zu erkennen. — [2]) Ann. Chem. 270, 139. — [3]) Michaelis und Schenk, JB. f. 1890, 2021 f.

Base, starken Basen gegenüber wie eine schwache Säure. Trägt man soviel des Oxydes in verdünnte Salzsäure ein, als sich darin auflöst, und versetzt dann mit concentrirter Säure, so fällt das *salzsaure Dimethylanilinchlorarsin*, $(CH_3)_2NC_6H_4AsCl_2 . HCl$, in weifsen Kryställchen aus. Das freie Chlorarsin ist im Gegensatze zum Chlorphosphin nicht beständig. Wird das Oxyd in concentrirter Brom- resp. Jodwasserstoffsäure aufgelöst, so krystallisirt das *bromwasserstoffsaure Dimethylanilinbromarsin* resp. das *jodwasserstoffsaure Dimethylanilinjodarsin* aus. Das letztere ist in feuchtem Zustande gelb, in trockenem tiefroth und zeichnet sich durch grofse Zersetzbarkeit aus. Wird in die alkoholische Lösung des Oxydes Schwefelwasserstoff eingeleitet, so scheidet sich *Dimethylanilinarsensulfür*, $(CH_3)_2NC_6H_4AsS$, aus. Dasselbe bildet, aus Chloroform umkrystallisirt, feine, weifse Nadeln vom Schmelzpunkte 187°. Durch Reduction des Oxydes mit Natriumamalgam aus alkoholischer Lösung entsteht ein den Azoverbindungen entsprechendes *Arsenodimethylanilin*[1]), $(CH_3)_2NC_6H_4As{=}AsC_6H_4N(CH_3)_2$. Dasselbe ist ein gelbes, körnig-krystallines Pulver, das bei 202° schmilzt und in Wasser wie Alkohol unlöslich ist. Es löst sich in verdünnten Säuren und wird aus den Lösungen durch Alkali unverändert ausgeschieden. An der Luft oxydirt es sich sehr leicht. Sein *salzsaures Salz* ist eine rothe, krystalline Masse, die sich sehr leicht in Wasser löst und sich ebenfalls leicht oxydirt. — Das *tertiäre Arsendimethylanilin* oder *Hexamethyltriamidotriphenylarsin* wird erhalten, wenn man das oben angegebene Gemisch von Dimethylanilin und Arsenchlorür nicht erwärmt, sondern sich selbst einige Zeit lang überläfst. Die syrupöse Masse wird in Wasser gerührt und mit Natronlauge im Ueberschusse behandelt, die nunmehr weifse, käsige Masse abfiltrirt, gut ausgewaschen und aus Chloroform oder Alkohol umkrystallisirt. Aus letzterem bildet das Arsin lange, weifse Nadeln vom Schmelzpunkte 240°. Von Säuren wird es leicht gelöst und durch Alkalien leicht wieder abgeschieden. — Läfst man Arsenchlorür auf *Diäthylanilin* einwirken, so entsteht nur die primäre Verbindung, das

---

[1]) Vgl. **Michaelis** und **Schulte**, JB. f. 1881, 897.

Diäthylanilinchlorarsin, die tertiäre Verbindung dagegen nicht. Die Derivate dieses letzteren entstehen genau in derselben Weise wie die des Dimethylderivates und verhalten sich auch genau wie diese. Das *Oxyd*, $(C_2H_5)_2NC_6H_4AsO$, ist ein hellgelbes, bei 58° schmelzendes Pulver. Das *salzsaure Diäthylanilinchlorarsin* schmilzt bei 139°, das *Sulfür* bei 155°. Das *Tetraäthyldiamidoarsenobenzol*, $(C_2H_5)_2NC_6H_4As{=}AsC_6H_4N(C_2H_5)_2$, ist ein körnig-krystallines Pulver, das bei 180° schmilzt.

H. Causse[1]) stellte das *saure Antimonit des Brenzcatechins* dar durch Einwirkung von *Antimonchlorid* auf *Brenzcatechin* in wässeriger Lösung bei 60°. Um eine Zersetzung des Antimonchlorids durch Wasser zu vermeiden, war in dem letzteren eine grofse Menge Chlornatrium aufgelöst. Die Ausbeute ist am besten bei der angegebenen Temperatur und wenn nicht zu grofse Mengen auf einmal in Arbeit genommen werden. Beim Abkühlen der Reactionsmasse scheiden sich kleine Krystalle ab, die dem prismatischen System angehören, wasserfrei sind und sich in neutralen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aether nicht auflösen. Dagegen lösen sie sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien, sowie in mineralischen Säuren. Salpetersäure zersetzt dieselben; einbasische organische Säuren wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_5{-}O_3Sb$. Läfst man *Essigsäureanhydrid* auf die Krystalle bei 120° einwirken, so tritt Abspaltung des Antimons ein, das sich nach Zusatz von absolutem Alkohol oder Aceton zur Reactionsmasse als weifses Antimonoxydhydrat abscheidet. Im Filtrat befindet sich nur *Diacetylbrenzcatechin*. Bei dieser Spaltung scheint sich auch ein Antimonacetat zu bilden. *Benzoylchlorid* und *Benzoësäureanhydrid* wirken ganz analog wie das Essigsäureanhydrid auf das Antimonit ein unter Bildung von *Dibenzoylbrenzcatechin*. Offenbar sind in dem Antimonit beide Phenol-Hydroxylgruppen verestert; die Löslichkeit der Verbindung in Alkalien und Säuren läfst dagegen auf das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe am Antimon schliefsen. Man kann

---

[1]) Compt. rend. **114**, 1072; Bull. soc. chim. [3] **7**, **245**.

also die Formel $C_6H_4O_2Sb$–OH für den Körper aufstellen, mithin ihn als einen Phenoläther der antimonigen Säure auffassen. Nur Orthodiphenole und einige Zuckerarten der aromatischen Reihe setzen sich mit Antimontrichlorid in der beschriebenen Weise um, während z. B. Resorcin und Hydrochinon nicht darauf reagiren.

Derselbe untersuchte mit C. Bayard[1]) die *Antimonite* des *Pyrogallols.* Wenn man *Antimontrichlorid* in einer gesättigten wässerigen Lösung von Seesalz auflöst und die Flüssigkeit in eine salzhaltige Pyrogallollösung einträgt, so scheiden sich weifse Flocken aus, die bald krystallinisch werden. Nach der Analyse stellen dieselben das *saure Antimonit* des *Pyrogallols*, $C_6H_3O_2(OH)SbOH$, vor. Dasselbe besitzt genau dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene Derivat des Brenzcatechins. Wird die Einwirkung des Antimontrichlorids auf das Pyrogallol in der Wärme vorgenommen, so tritt auch Bindung zwischen den letzten Hydroxylgruppen der antimonigen Säure und des Pyrogallols ein und es entsteht das *neutrale Antimonit* des *Pyrogallols.* Dieses besitzt dieselben Eigenschaften wie das saure Antimonit. Essigsäureanhydrid bewirkt in beiden Antimoniten Abspaltung des Antimons und Bildung von Triacetylpyrogallol. Acetylchlorid hat dieselbe Wirkung, nur viel intensiver. Da bis jetzt nur die Einwirkung von Antimonoxyd auf solche Phenole bekannt ist, welche die Hydroxylgruppen in Orthostellung haben, so ist auf Grund der Bildung des neutralen Pyrogallolantimonits der Schlufs berechtigt, dafs im Pyrogallol alle drei Hydroxylgruppen benachbart sind, also die Stellung (1-2-3) einnehmen, nicht die bisher angenommene Stellung (1-2-4).

Alkaloïde, Bitterstoffe; Kohlenhydrate, Glycoside.

Diese Capitel, für deren Fertigstellung dem Herrn Referenten nothgedrungen Aufschub gewährt werden mufste, werden nachgetragen, resp. bis ans Ende des laufenden Jahrgangs verschoben.

Die Verlagshandlung.

---

[1]) Compt. rend. 115, 507; Bull. soc. chim. [3] 7, 794.

Eiweifskörper.

L. Sansoni[1]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs des Verhaltens der *Salzsäure zu den Eiweifskörpern* in Bezug auf die chemische Untersuchung des *Magensaftes* geliefert. Die wässerige Lösung von Hühnereiweifs hält gewisse Mengen von Salzsäure zurück und verringert dadurch die Acidität. Das Pepton des Handels, sowie durch Verdauung von Eieralbumin dargestelltes Pepton verbergen nur gegenüber Phloroglucin-Vanillin die Acidität zugesetzter Salzsäure, es scheint, dafs die geringen vom Eiweifs aufgenommenen Chlormengen nach völliger Umwandlung in Pepton wieder als Salzsäure frei werden. In den Zwischenstadien der Peptonisation steht der Aciditätsverlust der Salzsäure im Verhältnifs zur Dauer der Verdauung und demnach zur entstandenen Peptonmenge. Gemische von Eiweifslösung und so wenig Salzsäure, dafs nach Zusatz von Pepsin bei 38° keine oder nur unvollständige Peptonisation erfolgt, erlangen ihre Acidität nicht wieder; solche Gemische verlieren beim längeren Erhitzen auf 100 bis 110° theilweise oder ganz ihre Acidität, wie es nicht der Fall ist bei Pepton-Salzsäuregemischen. Das in Säurealbumin verwandelte Eiweifs verhält sich wie die Gemische von Salzsäure- und Eiweifslösung. Durch Eindampfen von Salzsäure-Eiweifsgemischen bei 100 bis 110° entsteht Pepton, wenn nicht zu wenig Säure vorhanden ist. Verbindungen von Salzsäure und Eieralbumin scheinen nach dem Erhitzen auf 100 bis 110° neutral, diejenigen von Salzsäure mit Pepton unter gleichen Bedingungen sauer zu reagiren. Solche Gemische verlieren, wenn Eiweifsstoffe und Salzsäure in bestimmter Menge vorhanden, beim Eintrocknen keine Salzsäure. Die chemische Vereinigung von Eiweifs mit Salzsäure scheint nicht nach constanten Gewichtsverhältnissen zu erfolgen. Salzsäure-Albuminmischungen verlieren durch Dialyse ihren gröfsten Salzsäuregehalt. Die Methoden zum Nachweis freier Salzsäure des Magensaftes, die auf Eindampfen des Magensaftes beruhen, sind fehlerhaft.

[1]) Chem. Centr. 1892b, 875.

F. Obermayer[1]) hat eine vorläufige Mittheilung über die Ergebnisse einer Untersuchung des *Xanthoproteïns* gemacht. Durch Titration mit Zinnchlorür wurde die Anzahl seiner Nitro- und Nitrosogruppen zu ermitteln gesucht. Zur Abspaltung des nitrirten, aromatischen Antheils des Eiweifskörpers wurden Spaltungs- und Fütterungsversuche unternommen. Durch Spaltung mit Salzsäure entstand ein dunkelbraunes Product, das nach einem Monat krystallinisch erstarrte; aus demselben nahm Aether eine geringe Menge einer braunen Substanz auf, die in verdünnte Kalilauge überging und diese braun färbte. Frisches Xanthoproteïn wird durch Pepsin und Salzsäure leicht verdaut. Aus der gelben Flüssigkeit scheidet sich beim Neutralisiren ein gelber Niederschlag ab, im Filtrate entsteht durch Ansäuern mit Salzsäure und Aussalzen mit Kochsalz ein ähnlicher, von gelbgefärbter Hemialbumose. — Fütterungsversuche machen es wahrscheinlich, dafs im Organismus der nitrirte Antheil des *Eiweifs*moleküls abgespalten wird. Schwach saure und schwach alkalische Xanthoproteïnlösungen werden durch Mikroorganismen schnell zersetzt.

E. Harnack[2]) hat die Ergebnisse weiterer Studien[3]) über das *aschefreie Eieralbumin* veröffentlicht. Er hebt zunächst hervor, dafs Seine thatsächlichen Ergebnisse mehrfach von anderer Seite bestätigt wurden und wendet sich dann der Frage zu, ob dieser Eiweifskörper als Albumin bezeichnet werden dürfe. Nach der Darstellungsweise und wegen seines bis über 2 Proc. betragenden Chlorgehaltes hat man ihn für eine Verbindung von Salzsäure mit einer alkalialbuminatartigen Eiweifssubstanz gehalten; allerdings wird bei seiner Bereitung eine Verbindung des aschefreien Albumins mit Salzsäure ausgefällt, welche auch durch wochenlanges Auswaschen nicht chlorfrei wird, aber der hohe Schwefelgehalt des Präparates und sein Verhalten zeigen bedeutende Abweichung gegenüber dem Acidalbumin und dem Alkalialbuminat. Zu der Annahme, dafs es sich um aschefreies Acidalbumin resp. Alkalialbuminat handle, liegt kein genügender Grund vor, sollte diese Auffassung sich dennoch als richtig erweisen, so müfste

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 529. — [2]) Ber. 1892, 204. — [3]) JB. f. 1890, 2160.

eine neue Kategorie von Eiweifskörpern aufgestellt werden. Die Eigenschaften des aschefreien Albumins stimmen relativ am meisten überein mit denen von Kühne's Hemialbumose. Durch Dialyse läfst sich die Salzsäure aus dem Präparate bis auf Spuren entfernen, das Eiweifs bildet dann eine Gallerte, die sich nicht mit Wasser zu einer filtrirbaren Lösung vereinigt. Wird die Gallerte zum Sieden erhitzt, so wird sie compact und erhält krystallinisches Aussehen, besonders nach dem Eintrocknen. Das so gewonnene, krystallinische Pulver löst sich nicht in reinem Wasser, wohl aber bei Zusatz einer Spur Salzsäure, aus dieser Lösung wird es durch Ueberschufs von Salzsäure gefällt. Die beim Sieden eintretende Veränderung scheint lediglich aus dem Uebergang der colloïden in die *krystallinische* Modification hervorzugehen.

J. Corin und G. Ansiaux[1]) haben die *Gerinnung des Albumins im Serum* untersucht; Sie verwendeten Rindsblutserum, aus welchem das Paraglobulin entfernt war. Gegenwart von Salzen setzt den Zeitpunkt der Coagulation herab, Verdünnung verlangsamt die Coagulation. Man hat geglaubt, dafs Trübung und Flockenbildung bei verschiedenen Temperaturen auftreten; es giebt zwischen Opalescenz und Flockenbildung eine Reihe von Uebergängen, sie beide erscheinen jedoch bei der gleichen Temperatur und sind zwei auf einander folgende Modificationen *eines* Phänomens. Die bei einer bestimmten Temperatur entstandenen Flocken lösen sich beim Schütteln und Abkühlen wieder auf; die Löslichkeit derselben steht aber im umgekehrten Verhältnifs zur Dauer der Einwirkung der Temperatur ihrer Bildung: sie lösen sich um so langsamer, je länger die Bildungstemperatur eingewirkt hat. Die Löslichkeit der Flocken kann zur Trennung der verschiedenen *Eiweifskörper* des Serums verwendet werden. Die Coagulationstemperatur für *β-Albumin* wurde 73 bis 74°, für *γ-Albumin* 79 bis 80° gefunden, wenn das Serum nach Hammarsten's[2]) Methode behandelt war.

Sydney Ringer[3]) hat die Einwirkung von *Chlorcalcium* auf

[1]) Chem. Centr. 1892a, 672. — [2]) JB. f. 1884, 1652. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 177.

Eiweifs untersucht. Setzt man einer sehr verdünnten Lösung von Eier*albumin*, die für sich beim Kochen nicht gerinnt, Chlorcalciumlösung hinzu, so tritt beim Erhitzen Gerinnung ein, die Schnelligkeit der Temperatursteigerung ist dabei von Einflufs, das Chlorcalcium befördert die Bildung gröfserer Flocken; ähnlich wirken Chlorbaryum und schwefelsaures Magnesium. Verdünnte Eiweifslösung, die beim Kochen nicht gerinnt, ist dennoch verändert, das Eiweifs ist in Alkalialbuminat umgewandelt. Durch Essigsäure sauer gemachte Milch gerinnt in der Hitze, die Gerinnung wird durch Chlorcalcium begünstigt.

S. H. Vines und J. R. Green [1]) haben den *Reserve-Eiweifskörper* der *Spargelwurzel* als ein *Albumin* bestimmt, welches allerdings manche Eigenschaft der Globuline zeigt; aufser diesem Eiweifskörper wurden in dem Extracte der Wurzel noch drei Substanzen gefunden, die nicht Eiweifskörper sind, deren Natur aber nicht festgestellt ist.

P. Marfori [2]) beschrieb die künstliche Darstellung einer *resorbirbaren Eisenalbuminverbindung.*

L. Hugounenq [3]) hat über den *Durchgang* von *Caseïnlösungen durch Porzellan* Folgendes ermittelt: Porzellanfilter lassen albuminoide Substanzen ungleichmäfsig durchpassiren: Manche *Eiweifsstoffe* bilden auf der äufseren Fläche des Filters einen Ueberzug, der nicht vollkommen in den Poren fixirt ist, nur eine kleine Menge wird in den Poren fixirt und widersteht dem Waschen mit Wasser, dadurch können bei Bestimmungen von Albuminlösungen bedeutende Verluste entstehen. Die Filtration ist abhängig von der Art der Eiweifskörper, z. B. ging von dem durch Essigsäure fällbaren Caseïn der dritte Theil hindurch. Asbestfilter oder gewöhnliche Porzellanfilter lassen das fällbare Caseïn nur passiren, wenn die Alkalität, in Schwefelsäure ausgedrückt, 1,5 g pro Liter beträgt, selbst dann bleibt noch ein grofser Rest zurück, den man durch Vergröfserung der Alkalität vermindern kann.

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 52, 130. — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 474. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 533.

Halliburton[1]) giebt ein Verfahren zur Abscheidung des *Nucleoalbumins* an. Das sogenannte *Fibrinogen* (Wooldridge[2]) enthält Nucleoalbumin, aus Leber und Gehirn konnte dasselbe nicht erhalten werden. Da Wooldridge's Fibrinogen Nucleoalbumin enthält und Pekelharing's Untersuchungen lehren, dafs das Zymogen des Fibrinfermentes ein Nucleoalbumin ist, so scheint für die differirenden Ansichten über die Gerinnung ein Vereinigungspunkt gegeben zu sein.

H. Malfatti[3]) hat Beiträge zur Kenntnifs der *Nucleïne* geliefert. Es handelte sich darum, zu entscheiden, ob Liebermann's[4]) Nucleïn zu den in der Natur vorkommenden Nucleïnen zu rechnen oder von ihnen zu sondern sei. Es wurde auf verschiedene Weise aus Eiweifs und Metaphosphorsäure Liebermann'sches Nucleïn bereitet und aus diesem nach Altmann's[5]) Verfahren eine Nucleïnsäure darzustellen versucht. Aus der alkalischen Lösung werden durch vorsichtiges Neutralisiren mit Essigsäure sehr phosphorarme Niederschläge erhalten, erst beim Zusatz überschüssiger Essigsäure entstehen phosphorreichere Niederschläge, die sich nicht sehr von Altmann's Nucleïnsäure unterscheiden und wahrscheinlich Gemische von Eiweifs mit Nucleïnsäure sind. Aus der mit überschüssiger Essigsäure gefällten Flüssigkeit wurde dann durch Salzsäure ein Niederschlag erhalten, der die von Altmann für Nucleïnsäure angegebenen Reactionen zeigt, aber phosphorreicher ist, leicht unlöslich wird und keine Xanthinkörper bei der Spaltung liefert, während die Hefenucleïnsäure diese liefert; demnach ist die besprochene Nucleïnsäure von der Hefenucleïnsäure und somit Liebermann's Nucleïn von dem *Hefenucleïn* verschieden. Altmann hat aus dem Nucleïn des Eidotters und Malfatti aus dem Caseïn je eine Nucleïnsäure dargestellt, die nicht eine Spur von Xanthinkörpern bei der Spaltung liefern. Zu diesen, den *Paranucleïnsäuren* ist die aus Liebermann's Nucleïn dargestellte *Nucleïnsäure* zu rechnen, Liebermann's Nucleïn gehört zu den natür-

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 874. — [2]) JB. f. 1886, 1841. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 68. — [4]) JB. f. 1890, 2791. — [5]) JB. f. 1891, 2740.

lichen *Paranucleïnen*. Malfatti untersuchte nunmehr, wie sich ein aus Paranucleïn und Guanin aus alkalischer Lösung abgeschiedener Körper weiter verhalte; es zeigte sich eine solche Verbindung löslich in Ammoniak, sie lieferte beim Zerlegen mit heifser, verdünnter Schwefelsäure Guanin. Man kann daraus schliefsen, dafs wenigstens dieser Xanthinkörper sich mit Liebermann's Nucleïn verbindet, und dafs die Bindung an jenem Complex erfolgt, der als Nucleïnsäure abgespalten wird und für die echten Nucleïne charakteristisch ist. Die Auffassung, dafs die Xanthinkörper nur zufällige Beimengungen der Nucleïne sind, mufs man fallen lassen, andererseits ist aber die Ausscheidung der letzteren, die beim Behandeln mit Säuren keine Xanthinkörper liefern, aus der Gruppe der Nucleïnkörper nicht gerechtfertigt. Am Schlusse der Abhandlung wird die bei der Untersuchung angewendete Methode der *Phosphor*bestimmung genau erörtert. — In einer Bemerkung [1]) zu Seinem Aufsatze theilte Malfatti mit, dafs Ihm bei mehrfacher Wiederholung des Versuches, aus Liebermann's Nucleïn und Guanin zu einer der natürlichen Nucleïnsäure ähnlichen Verbindung zu gelangen, dies nicht mehr gelungen ist.

Chabrié [2]) fand im menschlichen Blutserum eine vom Paraglobulin und Serin verschiedene Eiweifssubstanz vor, die Er *Albumon* nennt; dieselbe ist linksdrehend und ist den Peptonen ähnlich.

P. Schützenberger [3]) hat Untersuchungen über die *Constitution der Peptone* angestellt. Er verwendete zunächst das Product einer langdauernden Pepsinverdauung des Fibrins, das Er *Fibrinpepton* nennt; für diese Umwandlung wird folgende Gleichung aufgestellt: $C_{56}H_{92}N_{16}O_{20} + 3H_2O = C_{56}H_{98}N_{16}O_{23}$. Dieses Fibrinpepton wurde nun durch Erhitzen mit Barytwasser [4]) gespalten, welche Spaltung nach folgender Gleichung erfolgte: $C_{56}H_{98}N_{16}O_{23} + 6H_2O = 2CO_2 + 4NH_3 + \frac{1}{2}C_2H_4O_2 + C_6H_7N + C_{47}H_{89}N_{11}O_{24}$. Unter $C_{47}H_{89}N_{11}O_{24}$ ist der nach Behandlung

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 8. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 334. — [3]) Compt. rend. 115, 208, 764. — [4]) Vgl. JB. f. 1875, 808.

mit Baryt bleibende feste Rückstand verstanden. Das Fibrinpepton verhält sich bei der Behandlung mit Barytwasser wie Fibrin, es unterscheidet sich von diesem nur durch ein Plus der Elemente des Wassers. Durch fractionirte Fällung mit Alkohol wurden aus dem Fibrinpepton Niederschläge erhalten, welche als homologe Mischungen anzusehen sind; ungefähr $^1/_5$ des letzteren wird durch das Mittel nicht gefällt, sondern bleibt in Lösung. Die verschiedenen Fractionen lieferten bei der Spaltung mit Barytwasser analog dem rohen Fibrinpepton Ammoniak, Kohlensäure, Essigsäure und ein Gemisch von Amidosäuren, welches letztere nach der Formel $m(C_9H_{18}N_2O_5)$ zusammengesetzt ist; das Amidosäuregemenge aus dem durch Alkohol nicht fällbaren Antheile besitzt dagegen folgende Formel $m(C_9H_{20}N_2O_5)$. — Der durch Alkohol fällbare Antheil des Fibrinpeptons wurde nunmehr mit Phosphorwolframsäure in einen fällbaren und in einen nicht fällbaren Antheil zerlegt und diese beide wurden mit Barytwasser gespalten. Der fällbare Antheil zerlegt sich nach folgender Gleichung: $C_{38,5}H_{73}N_{11}O_{14} - (3NH_3 + 1{,}5CO_2) + 5H_2O = C_{37}H_{74}N_8O_{16}$; für den nicht fällbaren lautet dagegen die Zersetzungsgleichung: $C_{40}H_{68}N_{10}O_{20} - (2NH_3 + CO_2 + C_2H_4O_2) + 8H_2O = C_{37}H_{74}N_8O_{24}$. Die Summe beider Gleichungen entspricht der Zersetzung der gesammten, noch nicht durch Phosphorwolframsäure getrennten Alkoholfällung. — Für den durch die letztere Säure fällbaren Antheil ist das Verhältniſs von Sauerstoff zu Stickstoff 1,27:1, von Kohlenstoff zu Wasserstoff 1:1,9. Bei der Barytbehandlung tritt $^1/_4$ des Stickstoffs als Ammoniak aus und eine entsprechende Menge von Kohlensäure; das Amidogemenge ist nach der Formel $p(C_nH_{2n}N_2O_4)$ oder $C_mH_{2m}NO_2$ zusammengesetzt. In dem nicht fällbaren Antheil verhalten sich Sauerstoff und Stickstoff wie 2:1, Kohlenstoff und Wasserstoff wie 1:1,7. Bei der Barytbehandlung tritt $^1/_5$ des Stickstoffs als Ammoniak aus, ferner eine entsprechende Menge Kohlensäure und Essigsäure, das Amidogemenge ist nach der Formel $p(C_nH_{2n}N_2O_6)$ oder $C_mH_{2m}NO_3$ zusammengesetzt. Der in Alkohol lösliche Peptonantheil giebt ähnliche Resultate, nur wird hier C_nH_{2n} zu C_nH_{2n+2}.

Das *Fibrinpepton* kann demnach als ein durch Phosphorwolframsäure zerlegbares Gemenge betrachtet werden, der fällbare Antheil ist weniger, der nicht fällbare mehr oxydirt. Das *Fibrin* könnte als ein Ester betrachtet werden, der bei der Peptonisation verseift wird.

G. Ciamician und C. U. Zanetti[1]) haben an zwei gereinigten Präparaten das *Molekulargewicht des Peptons* nach der kryoskopischen Methode[2]) bestimmt und dabei die Zahlen 529, 555, ferner 317 und 344 gefunden. Daraus folgt, dafs die Peptone verhältnifsmäfsig einfache Substanzen sind.

R. Neumeister[3]) hat Bemerkungen über die von Pekelharing[4]) als *unreines Pepton* bezeichneten Substanzen veröffentlicht. Letzterer bezeichnet die Hauptmasse der Magen- und Pankreasverdauungsproducte als Pepton; die Substanz, welche auch bei niederer Temperatur weder gefällt wird durch Essigsäure noch Kochsalz oder Ferrocyankalium, nennt Er *unreines Pepton*. Diese Befunde stehen mit den Thatsachen nicht im Widerspruch. Wird eine Amphopeptonlösung dialysirt, so kann unter Umständen durch Sättigen mit Ammoniumsulfat eine Albumosefällung entstehen. Wird nach der Diffusion des Peptons die Flüssigkeit auf ein kleineres Volumen eingedampft, als das frühere war, so erhält man eine Fällung von Deuteroalbumose, da deren Löslichkeit begrenzt und vom Volumen abhängig ist. Aus einer Magenverdauung gelingt es nicht, die Deuteroalbumosen auszusalzen, dagegen kann man durch lang fortgesetzte Pankreasverdauung eine Peptonlösung gewinnen, die durch Kaliumquecksilberjodid nur opalisirend wird.

C. A. Pekelharing[5]) weist in einer Antwort an Neumeister[6]) nochmals darauf hin, dafs der zwischen *Albumosen* und *Peptonen* angegebene Unterschied, welcher auf Unlöslichkeit der ersteren und Löslichkeit der letzteren in gesättigter Ammonsulfatlösung beruht, nicht stichhaltig ist, denn selbst die aus der

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1a, 229. — [2]) JB. f. 1885, 41 f. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 863. — [4]) Internat. Beiträge für wissenschaftliche Medicin 1. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 535. — [6]) Diese Seite.

Protalbumose hervorgehende Deuteroalbumose ist in dieser Lösung löslich; wenn man nun findet, dafs aus einer mit Ammonsulfat gesättigten Peptonlösung nach Dialyse und Einengung bis aufs frühere Volumen durch Ammonsulfat von Neuem Albumose gefällt wird, so hat man das Recht, dieses Pepton als ein Gemenge zu betrachten.

W. Kühne[1]) bemerkte dazu, dafs die *Peptone*, die schon einmal durch Sättigen mit Ammonsulfat gereinigt wurden, nach Entfernung des Salzes zum zweiten Male mit demselben Mittel Albumosefällung geben können; es sind aber auch Präparate erzielt worden, die von dieser Beimengung frei waren. Die Inconstanz liegt in dem Verhältnifs der Menge des gelösten Salzes zur auszusalzenden Substanz und in der Reaction. Die von Pekelharing bei der Fibrinverdauung beobachteten Farbstoffe entstehen nicht bei der Pepsinverdauung farbloser Albumine, sondern nur bei der Selbstverdauung von Magensaft, aus pigmentirten und Chromogene enthaltenden Magenschleimhäuten.

Starling[2]) empfiehlt zum Aufsuchen des *Peptons* in *Gewebsflüssigkeiten* Ausfällen der gerinnbaren Eiweifssubstanzen mit dem gleichen Volumen 10 procentiger *Trichloressigsäure*lösung und Prüfen der filtrirten Flüssigkeit mittelst der Biuretreaction. Nach intravenöser Einspritzung von Pepton bei Hunden wurde dasselbe noch nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden im Blute aufgefunden, in der Lymphe erscheint es nach einer halben Minute, nach 10 bis 15 Minuten übertrifft der Peptongehalt den des Blutes, dann nimmt er ab, die Lymphe bleibt aber immer peptonreicher als das Blut. Die Nichtgerinnbarkeit des Blutes scheint nicht mit dessen Peptongehalt zusammenzuhängen, da gefunden wurde, dafs nicht gerinnendes Blut nur Spuren von Pepton enthielt, während Blut, das 4 Prom. davon aufwies, normal gerann.

K. Micko[3]) hat eine Methode zur Untersuchung der *Peptonpräparate* auf deren einzelne Bestandtheile mitgetheilt.

E. Salkowski[4]) kommt bezüglich des *Peptotoxins* zu einem

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 535. — [2]) Daselbst, S. 873. — [3]) Daselbst, S. 372. — [4]) Ber. (Ausz.) 1892, 342.

anderen Resultate als Brieger[1]); nach Seinen Versuchsergebnissen entsteht bei der Pepsinwirkung auf *Fibrin*, Eieralbumin, die *Eiweifskörper* des Blutes und des Fleisches das Peptotoxin nicht. Bei Verarbeitung von gefaultem Fibrin, frischem Fleich und zu lange fortgesetzter Verdauung wurden allerdings giftige Basen gefunden; im letzteren Falle war auch das Auftreten solcher Basen die Folge der Fäulnifs, in den beiden ersten Fällen waren jedoch die Basen präformirt. Die toxische Wirkung der Peptone und Albumosen kommt diesen Körpern selbst zu und ist nicht die Wirkung eines daraus entstehenden Toxins.

L. Viron[2]) hat in der Flüssigkeit einer pathologischen Wasserblase der Lunge eines Hammels ein sehr *giftiges Albuminoïd* nachgewiesen.

R. H. Chittenden und Th. B. Osborne[3]) haben Ihre[4]) Untersuchungen über die *Proteïde des Maiskorns* fortgesetzt und sind zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Das Maiskorn enthält mehrere bestimmte Proteïde, drei *Globuline*, ein *Albumin* oder mehrere und ein in Alkohol lösliches Proteïd. 2. Das aus dem Maiskorn mit 10 procentiger Kochsalzlösung ausgezogene Globulin ist ein Gemenge von zwei oder mehreren verschiedenen Globulinen. 3. Dieses Gemenge kann annähernd in seine zwei Bestandtheile zerlegt werden durch fractionirte Coagulation oder durch Umkrystallisiren aus verdünnter warmer Salzlösung. 4. Das eine dieser Globuline ist dem Myosin, das andere dem Vitellin ähnlich. 5. Die beiden Globuline existiren als solche im Maiskorn. 6. Directe Extraction von Maismehl mit Wasser liefert eine verdünnte Salzlösung, die das myosinartige Globulin auflöst, die vitellinartige Substanz dagegen ungelöst läfst. 7. Wird das mit Wasser erschöpfte Maismehl mit 10 procentiger Kochsalzlösung extrahirt, so geht das vitellinartige Globulin in Lösung. 8. Das dritte Globulin des Maiskorns ist charakterisirt dadurch, dafs es sich sehr leicht in sehr verdünnten Salzlösungen, besonders in solchen von Phosphaten und Sulfaten löst. 9. Durch

---

[1]) JB. f. 1883, 1359, woselbst die Base *Peptoxin* genannt ist. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 998. — [3]) Am. Chem. J. 14, 20. — [4]) JB. f. 1891, 2223.

lang dauernde Einwirkung von Wasser oder starken Salzlösungen wird das myosinartige Globulin und das Globulin mit noch geringerem Stickstoffgehalte in eine unlösliche Modification übergeführt, welche durch einen relativ hohen Kohlenstoffgehalt charakterisirt ist. 10. Der wässerige Auszug des Maismehls, sowie ein mit Kochsalzlösung bereiteter enthält ferner aufser den Globulinen zwei albuminartige Körper. 11. In den Auszügen des Maismehles kann eine gewisse Menge *Proteose* nachgewiesen werden, die wohl als ein Kunstproduct zu betrachten ist, hervorgegangen aus der Hydrolyse eines der beschriebenen Eiweifskörper. 12. Besonders bemerkenswerth ist das Vorkommen eines in Alkohol löslichen Eiweifskörpers im Maiskorn, welcher *Maisfibrin* oder besser *Zeïn* genannt wird.

Th. B. Osborne[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die *Proteïde des Haferkorns* fortgesetzt. Diese erleiden weitgehende Veränderungen bei der Einwirkung von Wasser oder Kochsalzlösung; der durch directe Extraction des Hafers mit Alkohol gewonnene Körper ist verschieden von dem, der aus einem mit Wasser erschöpften Hafer durch Alkohol ausgezogen wird. Directe Behandlung mit Sodalösung liefert dasselbe Globulin, wie directe Behandlung mit heifser Kochsalzlösung, dieses ist aber verschieden von dem mit kalter Kochsalzlösung erhaltenen. Sodalösung extrahirt auch noch einen anderen Eiweifskörper, der aber verschieden ist von dem, welcher nach der Behandlung des Hafers mit Wasser extrahirt wird. Wahrscheinlich existiren im Hafer drei Proteïde, ein in Alkohol, ferner ein in Salzlösung und endlich ein in Alkali lösliches, und diese primären Proteïde werden bei der Behandlung mit Wasser oder Salzlösung durch Fermentwirkung umgewandelt. Osborne ist der Meinung, dafs vor Ihm kein Proteïd aus dem Hafer rein dargestellt und analysirt wurde.

Derselbe[3]) hat die *Proteïde des Leinsamens* untersucht. Zunächst wurde ein *Globulin* erhalten, welches bei lang dauernder Einwirkung von Kochsalzlösung in ein Albuminat überging,

---

[1]) Am. Chem. J. 14, 212. — [2]) JB. f. 1891, 2222. — [3]) Am. Chem. J. 14, 629.

ferner ein Eiweifskörper, der theils den Albuminen theils Globulinen zugehörig war, dann ein Gemenge von *Proteosen* und *Peptonen*, welche offenbar einer Einwirkung der bei der Extraction und Abscheidung verwendeten Reagentien die Entstehung verdankten.

Derselbe[1]) hat die *krystallisirten vegetabilischen Proteïde* aus der *Paranufs*, aus *Hanfsamen*, *Ricinussamen*, *Leinsamen*, *Hafer* und *Kürbissamen* dargestellt und untersucht. Die krystallisirten Globuline der Paranufs und des Hafers sind in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten von einander verschieden. Die krystallisirten Globuline des Hanfsamens, des Ricinussamens, des Kürbissamens und des Leinsamens haben die gleiche Zusammensetzung und ein sehr ähnliches Verhalten; die geringen Differenzen in Bezug auf das letztere könnten auch durch geringe Beimengungen verursacht sein.

C. Paal[2]) hat eine Untersuchung der *Peptonsalze des Glutins* ausgeführt. Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf letzteres in der Wärme entsteht ein Gemenge von *Glutinpeptonchlorhydraten*, das in Aethylalkohol löslich ist. Durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether, besser noch durch Dialyse, lassen sich aus diesem Gemenge zwei Chlorhydrate von verschiedenem Chlorgehalt abscheiden, das eine derselben ist in Aethylalkohol löslich, das andere, und zwar das an Salzsäure ärmere, ist darin unlöslich, aber in Methylalkohol löslich. Durch Quecksilberchlorid wird aus der alkoholischen Lösung des Gemenges ein in Alkohol unlösliches Doppelsalz gefällt, während ein anderes darin gelöst bleibt. Diese Doppelsalze eignen sich gut für therapeutische Zwecke. Durch die Einwirkung von Pepsin und Salzsäure auf Glutin entsteht gleichfalls ein Gemenge der Peptonchlorhydrate. Aus diesen Chlorhydraten wurden durch Einwirkung von überschüssigem Barythydrat und darauf folgende Dialyse die freien Peptone dargestellt. Die wässerige Lösung derselben wird durch die Körper: Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure gefällt; Ammonsulfat bewirkt nur eine

---

[1]) Am. Chem. J. 14, 662. — [2]) Ber. 1892, 1202.

geringe Ausscheidung, Ferrocyankalium fällt nicht, mit Millonschem Reagens entsteht ein weifser, flockiger Niederschlag, beim Erhitzen tritt jedoch keine Rothfärbung ein. Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Glutinpeptone und der Peptonsalze ergaben für die freien *Peptone* Werthe, die etwas über 300 liegen, für die Chlorhydrate solche von 139 bis 352; diese letzteren Zahlen entsprechen, da mit wässerigen Lösungen gearbeitet wurde, nur dem halben Molekulargewicht. Es wurde auch das Molekulargewicht des *Glutins* bestimmt, wobei Werthe von 878 bis 960 resultirten.

C. Böttinger[1]) bemerkte zu diesen Ergebnissen, dafs in Seiner von Paal nicht berücksichtigten Arbeit über Verbindungen von *Leim* mit Gerbsäure[2]) analoge, ja vielleicht identische Substanzen beschrieben wurden. Er theilt dann noch kurz die Veränderungen mit, welche *Kälberhaut* beim Erhitzen mit Wasser auf 150° im Autoclaven erleidet.

N. P. Krawkow[3]) hat nachgewiesen, dafs die Reaction, welche das *Amyloïd* mit Jod giebt, auch dem *Chitin* und der *hornartigen* Substanz an der Innenwand des Kaumagens der Vögel eigenthümlich ist. Er fafst das Amyloïd als eine Combination eines Eiweifskörpers, vielleicht Hyalin, mit Chitin auf. Von dem Elastin und Collagen, aus denen das Chitin bei pathologischen Processen wahrscheinlich entsteht, unterscheidet es sich durch geringeren Stickstoffgehalt und gröfseren Sauerstoffgehalt.

A. Kossel[4]) hat einen Vortrag über *Schleim* und *schleimbildende Stoffe* gehalten. Die *Mucine* sind Glycoproteïde, d. i. Verbindungen von *Eiweifs*körpern mit *Kohlenhydraten*. Bei den schleimigen Producten des Pflanzenreiches findet sich als Träger dieser Eigenschaft eine Gruppe, die Arabinsäuren oder *Gummi*arten genannt werden. Das Mucin der Sehne enthält thierisches Gummi. Mucin bildet sich im Ruhezustande der Drüse im Cytoplasma der Zelle, ja es gehen sogar ganze Zellen zu Grunde,

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 1500. — [2]) JB. f. 1888, 2344. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 593. — [4]) Daselbst, S. 139.

um während der Ruhe ersetzt zu werden. In der Zelle entsteht zunächst Mucinogen, das durch Einwirkung von Alkali in Mucin übergeht. — Die *Nucleïne* zeigen viel complicirtere chemische Verhältnisse, sie stehen in Beziehung zum Zellkern; der mittelst Kaliumcarbonat aus der Kernmasse erzeugte Schleim ist nicht filtrirbar und sehr klebrig. Unter pathologischen Verhältnissen können im menschlichen Organismus die Bedingungen zu einer schleimigen Zersetzung der Zellkerne gegeben sein; nicht alle Nucleïne besitzen die Fähigkeit, Schleim zu bilden. Auch die Nucleïne enthalten eine zuckerbildende Gruppe, sie liefern bei der Spaltung neben dem Eiweiſs *Nucleïnsäure*, die erst bei weiterer Zersetzung das Kohlenhydrat liefert. Nucleïnsäure quillt mit Kochsalz ebenso auf wie Nucleïn. — Ueber eine dritte Gruppe von Schleimbildnern, zu denen der Gallenschleimstoff und der Synovialschleim gehört, befindet man sich sehr im Unklaren.

Pflanzenchemie.

L. H. Bailey[1]) hat Studien über den Einfluſs des *elektrischen Bogenlichtes* auf *Gewächshauspflanzen* angestellt.

G. Bonnier[2]) hat Versuche über den *Einfluſs des elektrischen Lichtes* auf die *Structur der Bäume* angestellt, aus denen Folgendes hervorgeht: 1. Man kann durch continuirliche elektrische Beleuchtung beträchtliche Aenderungen in der Structur der Blätter und der jungen Zweige herbeiführen. 2. Man kann es dahin bringen, daſs die Pflanze Tag und Nacht unverändert athmet, assimilirt und transpirirt; diese Continuität scheint die Pflanze zu stören, ihre Gewebe haben dann eine einfachere Structur. 3. Die discontinuirliche elektrische Beleuchtung erzeugt in den einzelnen Organen eine Structur; welche sich mehr der normalen nähert.

Derselbe[3]) hat auch den *Einfluſs des elektrischen Lichtes*

---

[1]) Biederm. Centr. 1892, 180. — [2]) Compt. rend. 115, 447. — [3]) Daselbst, S. 475.

auf die Structur *krautartiger Pflanzen* studirt. Die Versuche wurden mit einer grofsen Zahl verschiedener Arten angestellt. Gewisse Pflanzen gingen zu Grunde, während andere sich sehr kräftig entwickelten, die meisten der letzteren scheinen aber endlich nach dieser eiligen Entwickelung durch den Ueberflufs der Assimilation zu leiden. In der Structur solcher Pflanzen zeigen sich bemerkenswerthe Unterschiede gegenüber der Norm. Directes elektrisches Licht ist durch seine ultravioletten Strahlen der normalen Entwickelung der Gewebe schädlich.

C. de Candolle[1]) hat den *Einflufs der ultravioletten Strahlen* auf die *Blüthenbildung* studirt.

F. Elfving[2]) hat die *Einwirkung des Lichtes* auf die *Pilze* untersucht. Das Licht wirkt, von einer gewissen unteren Grenze anfangend, hemmend auf die Synthese; diese Hemmung steht nicht so mit dem Nährwerthe der dargebotenen Verbindungen im Zusammenhange, dafs die Lichtwirkung um so gröfser wäre, je schlechter die Nahrung ist. Die hemmende Wirkung kommt in geringem Grade auch den ultravioletten Strahlen zu. Diese Sätze gelten für alle niederen Pilze und dürften auch für die höheren volle Geltung haben. Ein Versuch mit *Briaraea* ergab, dafs dieser Pilz im Dunkeln Kohlensäure nicht assimilirt. Auf die Athmung der *Schimmelpilze* im ausgewachsenen Zustande übt das Licht keinen merklichen Einflufs, die Athmung geht aber parallel mit der Neubildung organischer Substanz; wenn das Licht hemmend auf die Synthese wirkt, so setzt es auch die Athmung herab. Untersuchungen über die Wirkung des Sonnenlichtes auf *Eurotium herbariorum*, eine Entwickelungsform von *Aspergillus glaucus*, förderte das interessante Resultat zu Tage, dafs dieser Pilz, auf *Bierwürze* cultivirt, hefeartige Sprossungen entwickelte.

H. Rodewald[3]) hat in Bezug auf die durch *osmotische Vorgänge* mögliche *Arbeitsleistung* der Pflanze berechnet, dafs in Wasser schwimmende *Pflanzen*, wenn sie bei 15° 1 kg-Mol. Rohr-

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] 28, 265. — [2]) Biederm. Centr. 1892, 31. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 758.

zucker verathmen, ohne weiteren Stoffumsatz durch Vermittelung von osmotischen Processen mit oder ohne Aufnahme freier Wärme höchstens eine Arbeit von 2920320 kgm oder 6895 Cal. leisten können, das ist nur 0,521 Proc. der gesammten Verbrennungswärme des Kilogramm-Moleküls Rohrzucker; bei anderen *Kohlenhydraten* ist diese Verhältnifszahl fast die gleiche. Freie Wärme kann in untergetauchten Wasserpflanzen durch osmotische Processe in Arbeit verwandelt werden, doch kann die osmotische Arbeitsleistung dann kein Maximum sein. Wird in einer Wasser verdunstenden Zelle freie Wärme durch Concentrationsunterschiede im Wasser verwandelt, so kann sie höchstens zu 0,004433 Proc. in Arbeit umgesetzt werden.

H. Garnett[1]) hat einen Aufsatz über *Osmose* und ihre Beziehungen zum *Pflanzenleben* veröffentlicht.

Ueber den *Bau* und die *Verrichtungen* der *Leitungsbahnen* in den Pflanzen hat E. Strasburger[2]) Untersuchungen angestellt.

E. V. Garola[3]) hat Untersuchungen über die *Entwickelung der Wurzeln* an mährischer Gerste mitgetheilt.

C. Wehmer[4]) hat in einem umfangreichen Aufsatze einen Beitrag zur Lösung der Frage nach der *Entleerung absterbender Organe*, insbesondere der *Laubblätter*, geliefert.

L. Géneau de Lamarlière[5]) hat Versuche über *Respiration*, *Transpiration* und das *Gewicht* der entwickelten *Blätter* an der Sonne und im Schatten angestellt; aus ihnen ergiebt sich: 1. Bei gleicher Oberfläche und unter sonst gleichen Bedingungen zeigen Blätter derselben Species an der Sonne eine viel intensivere Respiration als im Schatten. 2. Bei gleicher Oberfläche und unter sonst gleichen Bedingungen ist die Menge des transspirirten Wassers an der Sonne viel gröfser als im Schatten. 3. Das Verhältnifs des Trockengewichtes zum Gewichte der frischen Blätter ist für die an der Sonne entwickelten gröfser als für die im Schatten gewachsenen.

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 993. — [2]) Biederm. Centr. 1892, 512. — [3]) Daselbst, S. 116. — [4]) Landw. Jahrb. 21, 513. — [5]) Compt. rend. 115, 521.

W. Detmer[1]) hat die Beeinflussung der *intramolekularen Athmung der Pflanzen* durch verschiedene *Wärmegrade* studirt. Die intramolekulare Athmung ist gleich der normalen schon bei 0° ziemlich ausgiebig; die von den Untersuchungsobjecten ausgegebene Kohlensäuremenge wächst mit der Temperatur. Die Curve der intramolekularen Athmung verläuft wesentlich anders als die der normalen Athmung. Die Temperatur des Zuwachsmaximums ist für die normale Athmung der *Weizen*keimlinge 25°, der *Lupinen*keimlinge 30°, für die intramolekulare Athmung beider Keimlinge 40°, dies ist auch das Temperaturoptimum für deren intramolekulare Athmung. Das Temperaturmaximum für die Athmung liegt erheblich höher als das Temperaturoptimum; ein Temperaturmaximum für die intramolekulare Athmung existirt eigentlich nicht, denn über dem Temperaturoptimum sterben sogleich viele Zellen ab und die Kohlensäureproduction sinkt. Diese letztere ferner ist stets bei intramolekularer Athmung der Weizen- und Lupinenkeimlinge geringer als bei normaler Athmung.

A. Mayer[2]) hat Untersuchungen über die *Athmungsintensität von Schattenpflanzen* angestellt und als deren Ergebnifs die folgenden zwei Sätze ausgesprochen: 1. Die gewöhnlichen als Zierpflanzen gezogenen Zimmergewächse, welche unseren bekannten landwirthschaftlichen und forstwirthschaftlichen Gewächsen gegenüber die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit zeigen, dafs sie bei viel geringeren Lichtintensitäten, als jene, zu gedeihen vermögen, sind, soweit sie hier untersucht worden sind, ausgezeichnet durch sehr viel geringere Athmungsintensitäten ihrer entwickelten Blätter, sei es nun, dafs man diese Intensitäten mifst für die Einheit des Blattvolums oder für diejenige der in ihnen enthaltenen Trockensubstanzen. 2. Das Bestehen dieser Thatsache ist ein wichtiges Erklärungsmoment für das geringe Lichtbedürfnifs dieser Pflanzen insofern, dafs, wenn weniger durch die Verbrennung von organischer Substanz verloren geht, auch weniger Production in derselben Zeit nöthig ist, um diesen

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 246. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 40, 203.

Verlust zu decken, so dafs leichter noch ein Ueberschufs bleibt, aus welchem die Bildung von neuen Organen und das Wachsthum von schon vorhandenen bestritten werden kann. Es wird die allgemein pflanzenphysiologische und die agriculturchemische Bedeutung dieser Sätze besprochen und als Ursache der nachgewiesenen Gesetzmäfsigkeit geringe Intensität des Stoffwechsels bezeichnet.

Derselbe[1]) hat, da ihm eingewendet wurde, Er hätte Seine Versuche ausschliefslich mit tropischen, subtropischen oder wenigstens fremdländischen Pflanzen angestellt, neuerdings Versuche mit einheimischen Schattenpflanzen angestellt; auch diese haben gelehrt, dafs letztere, wenn auch nicht in dem Grade, wie die Zimmerpflanzen, sich durch niedrige Athmungsgröfsen gegenüber dem, was bei Lichtpflanzen die Regel ist, auszeichnen.

Th. Schlösing[2]) hat Untersuchungen angestellt über den *Austausch* von *Kohlensäure* und *Sauerstoff* zwischen *Pflanze* und *Atmosphäre*. Die mit unversehrten unter einer Glocke gezogenen Pflanzen unternommenen Versuche sollten folgende Fragen beantworten: 1. Wie grofs ist die Resultante des Kohlensäure- und Sauerstoffaustausches für eine ganze Pflanze und deren ganze Existenz? 2. Wie viel Sauerstoff entwickelt die Pflanze für 2 Vol. dargebotener verzehrter Kohlensäure? Aus den Versuchsresultaten wurden folgende Schlüsse gezogen: 1. Das Verhältnifs der verbrauchten Kohlensäure zu dem aufgetretenen Sauerstoff-Volumen wurde in den ersten sechs bis acht Wochen der Vegetation bedeutend kleiner als 1 gefunden. 2. In einem Versuche hat sich dieses Verhältnifs im Laufe der Vegetation nicht merklich geändert. 3. In die Zusammensetzung der organischen Substanz einer ganzen Pflanze tritt mehr Wasserstoff ein, als mit dem Sauerstoff derselben Wasser bilden kann, die Pflanze mufs daher in einer oder der anderen Form Sauerstoff abgeben; Deherain und Maquenne haben gefunden, dafs bei der Respiration das Verhältnifs CO_2/O häufig gröfser als 1 ist, darin könnte ein gewisser Verlust an Sauerstoff gelegen sein. Abge-

[1]) Landw. Vers.-Stat. 41, 441. — [2]) Compt. rend. 115, 881, 1017.

sehen von jeder Hypothese lehren directe Messungen, dafs thatsächlich eine Elimination von Sauerstoff stattfindet. 4. Die Versuchspflanze hat den letzteren zum Aufbau ihrer organischen Substanz nicht nur aus dem Wasser, der Kohlensäure, aus der Luft, sondern auch aus den Mineralsalzen, welche durch die Wurzeln in die Pflanze gelangen, entnommen, vor allem kommen hier die Nitrate in Betracht.

C. Correns[1]) hat nachgewiesen, dafs die *Reizerscheinungen höherer Pflanzen* von der Gegenwart des *Sauerstoffs* abhängig sind. Bei *Mimosa pudica* sinkt die Reizempfänglichkeit mit dem Luftdrucke; bei sehr niedrigem Luftdrucke nehmen die Blätter eine Stellung wie bei der Wärmestarre an, ähnlich verhalten sich die Staubgefäfse von *Berberis* und von Helianthemum vulgare. Ranken verschiedener Pflanzen zeigen nur bei Gegenwart erheblicher Sauerstoffmengen Bewegungen. Geotropismus ist unabhängig von Sauerstoffentziehung, Heliotropismus ist an mehr oder minder grofse Sauerstoffmengen gebunden.

J. Bernstein[2]) schliefst aus Versuchen mittelst Oxyhämoglobin über *Sauerstoffzehrung in den Geweben*, dafs dessen Reduction nicht durch reducirende Körper erfolge, die aus den Geweben in die umgebenden Flüssigkeiten diffundiren, sondern, dafs der Sauerstoff in die Substanz der Organelemente eintrete, um dort assimilirt und zu Oxydationen verwendet zu werden.

E. Crato[3]) bespricht einige chemische Gleichungen, durch welche Er die *Assimilation* und die damit verbundene *Sauerstoffausscheidung* zu erklären sucht.

J. B. Lawes und J. H. Gilbert[4]) berichteten über Versuche, welche zum Studium der *Quellen des Stickstoffs der Leguminosen* angestellt wurden. Diese Versuche machen es wahrscheinlich, dafs im Laufe der Entwickelung der in den Knöllchen dieser Pflanzen enthaltenen Organismen freier Stickstoff fixirt wird und dafs die resultirenden Stickstoffverbindungen von der Leguminose verwendet werden. Zum Schlusse werden noch Bemerkungen über die praktische Seite der Frage angefügt.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 757. — [2]) Daselbst 1892b, 249. — [3]) Daselbst, S. 620. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 253 (Ausz.).

Prove[1]) hat über die *Stickstoffnahrung* der *Erbsen* Versuche angestellt. Erbsenculturen auf freiem Felde ohne Stickstoffzufuhr gestalteten sich ungünstig, der praktische Pflanzenzüchter mufs daher dem Stickstoffgehalte des Bodens Beachtung schenken und denselben, wenn nöthig, durch Chilisalpeter erhöhen. Topfculturversuche in sterilisirtem Sande ergaben Folgendes: Es tritt bei Erbsen auch ohne äufsere Infection Bildung von Wurzelknöllchen ein, jedoch nicht bei allen Individuen, es ist dazu Prädisposition nöthig, die vielleicht vererbt wird. Geringe Mengen von Stickstoffverbindungen im Boden im Verein mit Symbiose veranlassen Erbsen zu höherer Productionskraft, es erfolgt reichlicher Samenansatz und höheres Trockensubstanzgewicht. Nutzbringend erwiesen sich salpetersaures Natrium und salpetersaures Calcium gemischt.

B. Frank[2]) hat Untersuchungen über die auf den Gasaustausch bezüglichen Einrichtungen und Thätigkeiten der *Wurzelknöllchen der Leguminosen* ausgeführt, aus denen hervorgeht, dafs diese hinsichtlich ihrer Lebensthätigkeit überaus empfindliche Organe sind, die nur im ungestörten Verbande mit der Pflanze normal arbeiten; denn wenn sie selbst, ohne dafs sie verletzt werden, von ihr getrennt werden, so ändert sich schon nach wenigen Stunden ihre Thätigkeit, und zwar derart, dafs die gebildeten organischen Stickstoffverbindungen zum Theil zerfallen und elementarer Stickstoff entweicht. Es dürfte daher nicht gelingen, die normalen Processe der Wurzelknöllchen für sich allein, ohne Mitwirkung der ganzen Pflanze, dem Experimente zugänglich zu machen. Der Stoffwechsel der mit der Pflanze verbundenen Knöllchen mufs ein anderer sein, als derjenige der isolirten Knöllchen. Es wäre also immerhin möglich, dass die Knöllchen im Verbande mit der Pflanze Stickstoff absorbiren, allein davon lassen directe Beobachtungen unmittelbar nach Abtrennung derselben nichts erkennen, wozu freilich die hierfür verbleibende Zeit bei dem rasch eintretenden Umschwung in der Thätigkeit dieser Organe zu kurz ist.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 900. — [2]) Daselbst 1892b, 621.

B. Frank[1]) hat beobachtet, dafs die Erbse aufser den gewöhnlichen *Bacteroïden* noch eine zweite, morphologisch und namentlich chemisch wesentlich abweichende Form derselben hat; beide Bacterienformen kommen in der Regel auch in zweierlei Arten von Wurzelknöllchen vor, da die *Erbse dimorphe Wurzelknöllchen* zeigt. Die grofsen Knöllchen enthalten als Inhalt diejenige Form von Stärke, welche durch Jod roth wird, sie werden als *Amylodextrinknöllchen* bezeichnet und von den *Eiweifsknöllchen* unterschieden. Ob die Erbsenpflanze überall beide Knöllchenformen erzeugt oder ob die Amylodextrinknöllchen fehlen können, ist noch nicht zu entscheiden. Die letzteren werden übrigens gleich den Eiweifsknöllchen gegen Ende der Vegetationsperiode entleert. Die physiologischen Verhältnisse der Pilzsymbiose sind demnach bei den Leguminosen nicht so einfacher Art, wie man wohl gedacht hat.

H. Möller[2]) bemerkte zu dieser Mittheilung Frank's, dafs Er die beschriebenen Inhaltsmassen bei *Trifolium repens* untersucht und gefunden habe, dafs sie weder aus Eiweifsstoffen noch aus Kohlenhydraten bestehen; wahrscheinlich handele es sich um ein Gemisch von Cholesterin mit Fett, Wachs oder Harz. Von einem Dimorphismus der beiden Knöllchenarten könne nicht die Rede sein, da Uebergänge bestehen; obige Abnormitäten seien Form- und Stoffänderungen, welche regelmäfsig im Laufe der Entwickelung an jedem Knöllchen auftreten. Möller bezeichnet gegenüber der allgemein verbreiteten Ansicht von dem symbiotischen Verhältnifs zwischen dem Bacterium und der Leguminose dieses Verhältnifs als *Parasitismus*.

B. Frank[3]) bemerkte in einer Antwort auf Möller's Einwände zunächst, dafs Er den Dimorphismus der Knöllchen nur für *Erbsen*pflanzen behauptet habe und diesen hält Er aufrecht. Er giebt wohl zu, dafs der fragliche Inhaltstoff nicht Amylodextrin sein könne, jedenfalls hat man hier aber eine Art von Knöllchen, die in stofflicher Beziehung ganz anders arbeitet als die gewöhnliche. Die bacteroïdenführenden Zellen pflegen auch

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 653. — [2]) Daselbst S. 654. — [3]) Daselbst.

ziemlich grofse Stärkekörner zu enthalten, die ganz oder theilweise aus echter Stärke bestehen, zum Theil sich mit Jod roth färben. Die biologische Bedeutung dieser besonderen Knöllchen wird sich nur durch gleichzeitige vergleichende Cultivirung verschiedener Erbsensorten auf möglicht verschiedenen Bodenarten feststellen lassen; eine niedrige Erbse, die einige Jahre auf demselben Beete cultivirt, jedesmal die besondere Art von Knöllchen reichlich entwickelt hatte, trug dieselben auf einem nährstoffarmen Boden gar nicht; vielleicht hängt ihr Auftreten mit Ernährungsthätigkeiten zusammen und dienen sie möglicherweise als Schutzvorrichtungen für die Wurzel, indem sie thierische Feinde anziehen. Frank hatte schon früher die Meinung ausgesprochen, dafs der Pilz einen Reiz auf die Pflanze ausübe und dadurch die Assimilationskräfte steigere, so dafs die Leguminose selbst die reichlichere Erwerbung von Nährstoffen vollzöge, die als Wirkung der Symbiose eintritt. Die Auffassung Möller's, dafs Parasitismus vorliege, theilt Frank nicht, denn der Begriff der mutualistischen Symbiose liegt vor, sobald eine gegenseitig fördernde Wirkung beider Symbionten gegeben ist; ob die Pflanze von ihrem Symbionten nur das Stimulans oder etwas Materielles empfängt, steht erst in zweiter Linie.

A. Mayer[1]) hat Versuche über *Erzeugung von Eiweifs in der Pflanze* unter Mitwirkung der *Phosphorsäure* bei derselben angestellt. Veranlafst wurden dieselben durch eine Controverse, die anscheinend zwischen Theorie und Erfahrung hinsichtlich des Verhaltens von Stickstoff zu Phosphorsäure im Pflanzenleibe zu bestehen scheint. Einerseits wird gelehrt, dafs die Phosphorsäure zur Bildung der eiweifsartigen Stoffe nöthig sei, andererseits lehrt die Erfahrung, dafs einseitige Stickstoffdüngung treibend, d. h. Wachsthum und Production vergröfsernd wirkt. Was treibend wirkt, kann aber doch nur der zu lebendem Eiweifs organisirte Stickstoff sein, man hat daher Eiweifsbildung bei Mangel an Phosphorsäure und somit besteht ein Widerstreit. Die zur Beseitigung dieses Widerstreites angestellten Versuche haben

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 41, 433.

gelehrt, dafs Salpeterdüngung auf einem an Phosphorsäure sehr armen Boden eine sehr deutliche Vermehrung der Eiweifsstoffe herbeiführt; es scheint, dafs in der jungen Pflanze auch bei wenig verfügbarer Phosphorsäure rasch Eiweifsstoffe erzeugt werden, fast in dem Mafse, als Stickstoff (Salpeter) zur Verfügung steht. Fehlt im Boden die Phosphorsäure ganz, so wirkt Salpeter viel schwächer oder gar nicht auf die Vermehrung des Gesammtstickstoffs der Pflanze.

E. Schulze[1]) hat Seine Mittheilungen[2]) über den *Eiweifsumsatz* in dem *Pflanzenorganismus* fortgesetzt. Zu den stickstoffhaltigen Substanzen, welche in Keimpflanzen auf Kosten der Eiweifskörper entstehen, gehört auch das *Arginin*; *Lysin* und *Lysatin* scheinen sich in der Pflanze nicht zu bilden. Das in jungen Blättern und Sprossen nachgewiesene *Allantoïn* dürfte aus denjenigen Atomgruppen im *Eiweifsmolekül* entstehen, welche bei der Spaltung der Eiweifsstoffe durch Salzsäure Lysin und Lysatin, beim Zerfall in Keimpflanzen aber Arginin und Allantoïn liefern. Zur Erklärung der Thatsache, dafs die Quantität der einzelnen Zersetzungsproducte der Eiweifskörper in den Pflanzen grofsen Schwankungen unterliegt, hatte Schulze die Hypothese aufgestellt, dafs beim Zerfall der Eiweifsmoleküle in der Pflanze die einzelnen Amide in demselben Mengenverhältnisse entstehen, wie bei der Spaltung durch Säuren, dafs aber durch einen verschiedenen Verbrauch derselben im pflanzlichen Stoffwechsel dieses Verhältnifs abgeändert wird. Diese Hypothese wurde zu einer Zeit aufgestellt, in der man allgemein annahm, dafs die Amidosäuren im Eiweifsmolekül präformirt enthalten seien; jetzt ist man geneigt, den Eiweifsstoffen eine Constitution zuzuerkennen, nach der sich dieselben je nach Umständen in wechselnder Weise zersetzen können. Demnach ist der Ansicht nicht entgegenzutreten, dafs derjenige Theil des Eiweifsmoleküls, der bei Spaltung durch Säuren oder Basen Amidosäuren der Fettreihe liefert, beim Zerfall im Pflanzenorganismus nur Asparagin liefert. — Nach einer Annahme von O. Loew[3]) soll sich das Eiweifs in der Pflanze

---

[1]) Landw. Jahrb. 21, 105. — [2]) Vgl. JB. f. 1891, 2206. — [3]) Vgl. JB. f. 1883, 1371 f.; f. 1885, 1858.

in doppelter Weise zersetzen können, einmal durch ein trypsinartiges Ferment, dann durch das lebende Protoplasma unter Mitwirkung des Sauerstoffs, wobei als Hauptproduct Asparagin entsteht. Mit dieser Annahme lassen sich mehrere Beobachtungen über das Auftreten von Amidosäuren in Keimpflanzen nicht befriedigend erklären, während dieselbe mit anderen Beobachtungen im Einklange steht. — Die Resultate der Untersuchungen W. Palladin's[1]) über Eiweifszersetzung in den Pflanzen bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff unterzieht Schulze einer Kritik und zeigt insbesondere an der Hand der Untersuchung von Clausen, dafs sie unrichtig sind. — In den Schlufsbetrachtungen wird die Kenntnifs der *Eiweifszersetzung* im *thierischen* Stoffwechsel skizzirt und gezeigt, dafs der Anfang eines gleichen Zieles in Betreff des pflanzlichen Stoffwechsels gemacht ist, dafs hier aber noch Vieles zu erforschen bleibt.

R. H. Schmidt[2]) hat Untersuchungen über die *Aufnahme* und *Verarbeitung von fetten Oelen* durch die Pflanzen angestellt. Neutralfette und freie Oelsäure sind gute Nährmedien für Schimmelpilze, nicht aber Glycerin. Die Pilze verbrauchen das Glycerin und die Fettsäuren des Oeles, ersteres schneller. Dafs Glycerin in Oelculturen zuerst verbraucht wird, während es für sich ein schlechtes Medium ist, wird daraus erklärt, dafs Glycerin und Oelsäure in den Pilzzellen verschiedenen Zwecken dienen. Auch in Glycerinculturen erfolgt bei Zusatz von Ammontartrat üppiges Wachsthum. Auch feste Fette und Fettsäuren können den Pilzen als einzige organische Nahrung dienen. Moosblätter nehmen Oel und Oelsäure von aufsen in die Zellen auf. Als die besten Versuchsobjecte zum Nachweis der Aufnahme von Oel in die Pflanzenzelle erwiesen sich Keimlinge, besonders von Erbsen; feste Fette nehmen diese nicht auf. Reine Neutralfette dringen nicht in die Zellen ein, freie Säuren aber leicht und durch ihre Mitwirkung wird auch Neutralfett in die Zellen geschafft. Nicht anders verhält es sich bei ölhaltigen Samen, die bei der Keimung Oelwanderung zeigen. Die völlige Spaltung des Fettes findet

---

[1]) Vgl. JB. f. 1889, 2086. — [2]) Biederm. Centr. 1892, 113.

hier erst kurze Zeit vor seiner Umsetzung in Stärke statt. Die Aufnahme der Fette dürfte durch eine Wechselwirkung der freien Säure mit der lebenden Zelle bedingt sein. Das aufgenommene Oel tritt später auch in Tröpfchen im Protoplasma auf, weniger in den Markzellen, mehr in den Parenchymzellen, am meisten in den Epidermiszellen. Eine Mitwirkung des Plasmakörpers durch ausgeschiedene Fermente erscheint zweifelhaft. Die Aufnahme des Oeles von aufsen und die Wanderung desselben von Zelle zu Zelle scheint durch die Bildung löslicher, seifenartiger Verbindungen bedingt zu sein, die von einer Emulgirung des Fettes begleitet sein dürfte. Verschiedene schnelle Verarbeitung und Wanderung einzelner Bestandtheile des Fettes findet nicht statt.

Th. Bokorny[1]) hat durch Versuche nachgewiesen, dafs die Assimilation organischer Stoffe durch *Vegetation* von *Algen* oder sonstigen Pflanzen eine *Abnahme* der *organischen Substanz* in der Nährflüssigkeit zur Folge hat.

W. Preyer und G. Wendt[2]). Die Fortsetzung[3]) Ihres Aufsatzes über den *Chemismus im lebenden Protoplasma* ist erschienen.

O. Loew[4]) hat einen Vortrag gehalten über das *active Albumin* in Pflanzen. Allerlei Beobachtungen und Betrachtungen führen zu der Annahme, dafs das Eiweifs des lebenden *Protoplasmas* wesentlich verschieden ist von dem gewöhnlichen, löslichen Eiweifs, sowie von den Eiweifskörpern des todten Protoplasmas, aber auch das in den Vacuolen enthaltene gelöste Eiweifs zeigt diese Unterschiede.

P. Klemm[5]) bespricht die von Bokorny[6]) zuerst beschriebenen sogenannten *Aggregationsvorgänge* in *Crassulaceen*zellen. Die Ausscheidung der Kügelchen oder Körnchen findet nicht, wie Bokorny angiebt, im Protoplasma, sondern im Zellsafte statt. Bokorny hält den ausgeschiedenen Stoff für actives Albumin; Klemm erhielt hiermit keine Eiweifsreaction, dagegen gaben

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 80. — [2]) Chem. News 65, 4, 20. — [3]) JB. f. 1891, 2201. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 23, 325. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 620. — [6]) JB. f. 1889, 2081.

die Ausscheidungen die allgemeinen Gerbstoffreactionen. Da der Zellsaft reich an Gerbstoff ist, ist das begreiflich, man könnte dies jedoch nicht behaupten, wenn die Ausscheidungen im Plasma lägen, da Gerbstoff die lebende Vacuolenwand nicht passirt.

H. Schulz [1]) wendet sich bezüglich des Verhaltens der *Arsen-Sauerstoffverbindungen* unter dem Einflusse des *Protoplasmas* gegen Husemann [2]), der behauptet, eine Oxydation der *arsenigen Säure* zu Arsensäure durch das Protoplasma sei nicht erwiesen. Die Digestion von *Pflanzen* und thierischem Protoplasma mit arsensaurem Natron ergab allerdings im Dialysate arsenige Säure, aber die Digestion desselben Materials mit arsenigsaurem Natron lieferte Arsensäure. Das Protoplasma des Gehirns, Pankreas, der Magenschleimhaut, der Leber reduciren bei ihrer Einwirkung einen Theil der vorhandenen Arsensäure zu arseniger Säure, die Oxydation arseniger Säure zu Arsensäure spielt sich weniger lebhaft ab. Diese Processe erfolgen sowohl in den noch warmen Leichentheilen als auch im lebenden Thiere. Die von Husemann bezweifelte Oxydation ist somit erwiesen und es liegt der Schluſs nahe, daſs die durch das Arsen im Organismus hervorgerufene lebhafte Sauerstoffbewegung wesentlich zum Zustandekommen der specifischen *Arsenwirkung* beiträgt.

Th. Bokorny [3]) hat die *Bildung von Stärke aus Formaldehyd* beobachtet, welches letztere in der Nährlösung von *Spyrogira* durch Zersetzung von oxymethylsulfonsaurem Natrium entstand.

Derselbe [4]) hat Versuche über die *Ernährung grüner Pflanzenzellen mit Formaldehyd* angestellt, deren Ergebnisse Er, wie folgt, zusammenfaſst: Aus formaldehydschwefligsaurem Natron können grüne Pflanzenzellen Stärke bilden, indem sie das Salz zersetzen und den frei werdenden Formaldehyd sofort condensiren. Das *Licht* spielt bei dieser Synthese eine bedeutsame Rolle; bei schwacher Beleuchtung geht die Stärkebildung nur sehr langsam vor sich, im Dunkeln erfolgt kein Stärkeansatz, d. h. es wird

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 251. — [2]) In den JB. nicht übergegangen. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 471. — [4]) Landw. Jahrb. 21, 445.

kein Ueberschufs an Kohlenhydrat erzeugt. Bei guter Beleuchtung tritt in völlig entstärkten Pflanzen rasch Stärke auf, die sich bedeutend anhäufen kann. Die Versuchspflanzen nehmen bei Zufuhr jenes Salzes und Ausschlufs der Kohlensäure erheblich an Trockensubstanz zu. Indem *Spirogyren* in einer 0,1procentigen Lösung von formaldehydschwefligsaurem Natron vegetiren, wird das Salz rasch verbraucht. Die Baeyer'sche Assimilationshypothese, nach der aus Kohlensäure *Formaldehyd* und aus diesem *Kohlenhydrat* [1]) entsteht, hat vom rein chemischen Standpunkte aus grofse Wahrscheinlichkeit für sich; experimentell läfst sie sich nur zum Theil beweisen; die zweite Phase des Vorganges kann man künstlich durch Darbieten von Formaldehyd herbeiführen, daraus bilden die Pflanzen Stärke. Es gelingt aber nicht, in den Kohlensäure assimilirenden Pflanzen Aldehyd nachzuweisen; dieser Mangel kann aber nicht gegen Baeyer's Theorie verwendet werden, denn es ist zu erwägen, dafs der Formaldehyd sehr reactionsfähig ist und daher in der thätigen Pflanzenzelle nicht wohl persistiren kann, er wird sofort condensirt und häuft sich nie in nachweisbarer Menge an. Schon eine geringe Ansammlung von freiem Formaldehyd würde die assimilirenden Zellen gefährden, da er ein heftiges Gift für alle Pflanzen ist.

A. Prunet [2]) hat durch Versuche an Kartoffeln nachgewiesen, dafs die *Lösung* der *Stärke* in der Pflanze durch die *Diastase* bewirkt wird.

E. Schulze [3]) hat einen weiteren [4]) Beitrag zur Chemie der *pflanzlichen Zellmembran* geliefert; aus Seinen Untersuchungen ergiebt sich, dafs die Zellwandungen der zahlreichen untersuchten pflanzlichen Objecte eine complicirte Zusammensetzung haben. Neben Zellwandbestandtheilen, die durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Lösung gehen und dabei Galactose, Mannose, Arabinose und Xylose liefern, finden sich andere, die nur in Glycosen übergeführt werden können. Die ersteren Stoffe werden als *Hemicellulosen*, die letzteren als *Cellulosen* bezeichnet.

---

1) Vgl. Loew, JB. f. 1886, 1620. — 2) Compt. rend. 115, 751. — 3) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 387. — 4) JB. f. 1891, 2208.

Eine in Traubenzucker überführbare Cellulose *(Dextroso-Cellulose)* scheint in den Zellwandungen allgemein verbreitet zu sein, denn alle untersuchten Cellulosepräparate lieferten bei der Hydrolyse Traubenzucker, daneben wurden aus den Cellulosen in manchen Fällen Mannose und Xylose erhalten. Es ist wohl statthaft, diese Zellwandbestandtheile als polymere *Anhydride* von *Glycosen* anzusehen. Zu ihrer Charakterisirung war festzustellen, welche Glycosen aus ihnen entstehen, übrigens bietet ihre chemische Untersuchung eigenartige Schwierigkeiten dar. Denn erstens ist es fraglich, ob die zur Trennung der Zellwandbestandtheile angewandten Verfahren einheitliche Producte liefern, dann aber ist es zweifellos, dafs bei Einwirkung der verwendeten Reagentien die Zellwandbestandtheile schon gewisse Veränderungen erleiden; z. B. beim Extrahiren der *Hemicellulosen* durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien werden sie in lösliche Modificationen verwandelt, die meist den Charakter schwacher Säuren haben. Auch die Cellulosen erleiden zweifellos Aenderungen, wenn man sie behufs Reindarstellung mit Schulze'schem Reagens [1]) oder ähnlichen Mitteln behandelt. Es ist also schwierig, durch makrochemische Untersuchungen über die Beschaffenheit der Zellwandbestandtheile in jeder Richtung Aufschlufs zu gewinnen. Daher ist auch die Frage, ob die genannten Bestandtheile (Anhydride der Glycosen) in den Zellwandungen nur neben einander abgelagert oder mit einander verbunden sind, nicht leicht zu beantworten.

G. Bertrand [2]) hat eine Untersuchung des *Pflanzengewebes* vorgenommen. Er fand im *Haferstroh Xylan* [3]), eine in den alkalischen Auszug übergehende, noch näher zu untersuchende Substanz, die Er *Lignin* nennt, ferner *Vasculose* [4]) und *Cellulose.* Dasselbe Resultat ergab die Untersuchung von 15 verschiedenen anderen Pflanzen.

Sp. Le M. Moore [5]) besprach das angebliche Vorkommen von *Eiweifs in den Wandungen der vegetabilischen Zellen.* Die Substanz in den Zellwänden, durch welche die Reactionen auf

---

[1]) JB. f. 1880, 1326. — [2]) Compt. rend. 114, 1492. — [3]) JB. f. 1891, 2531. — [4]) JB. f. 1888, 2753. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 872.

Eiweifs anscheinend veranlafst werden, ist weder peptonisirbares Eiweifs noch Tyrosin, sondern vielleicht eisengrünender Gerbstoff.

C. van Wisselingh[1]) sprach folgende Ansicht über die Beschaffenheit der *Korklamelle* aus: 1. Dieselbe enthält keine Cellulose. 2. Ihre Violettfärbung durch Chlorzink rührt von Phellonsäure her. 3. In der Korklamelle finden sich verschiedene schmelzbare Stoffe, die meist auch in Chloroform löslich sind. 4. Aus diesen Stoffen sind abscheidbar: *Phellonsäure*, eine zweite, bei 60 bis 70° schmelzende Säure und andere weniger gut charakterisirte Säuren. 5. Die schmelzbaren Stoffe sind von unschmelzbaren eingehüllt. 6. Die letzteren lösen sich in Kalilauge. 7. Die schmelzbaren Stoffe bestehen aus den fetten, verwandten Glycerinestern.

W. Palladin[2]) hat ermittelt, dafs der *Aschengehalt etiolirter Blätter* geringer ist als derjenige grüner Blätter, und zwar ist insbesondere der Kalkgehalt geringer.

J. Morel[3]) hat die Wirkung der *Borsäure* auf die *Keimung* studirt; aus Seinen Versuchen ergiebt sich, dafs die Keimung der Pflanzensamen durch die Einwirkung einer Borsäurelösung verzögert, ja, wenn diese Lösung concentrirt genug ist und lange einwirkt, sogar verhindert wird; ähnlich wirkt der Borax.

E. Schulze[4]) hat in den etiolirten *Wickenkeimlingen* folgende stickstoffhaltige Bestandtheile nachgewiesen: *Asparagin*, *Glutamin*, *Leucin*, *Amidovaleriansäure*, *Phenylalanin*, *Tyrosin*, *Guanidin*, *Cholin* und *Betaïn*. Die ersten sechs Stoffe entstehen wohl sämmtlich durch Eiweifszerfall, für das Guanin kann dies dermalen nicht behauptet werden; das Cholin ist als Zersetzungsproduct des Lecithins anzusprechen, dasselbe kommt schon in den ungekeimten Samen vor.

Berthelot und G. André[5]) haben die *Vertheilung der Kieselsäure in den Pflanzen* während der verschiedenen Vege-

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 516. — [2]) Daselbst 1892a, 948. — [3]) Compt. rend. 114, 131. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 193. — [5]) Compt. rend. 114, 257.

tationsperioden untersucht, mittelst Weizen als Versuchsobject. Die Samen enthalten weniger als 1 Prom. Kieselsäure, und zwar zum gröfsten Theile in der in kalter, verdünnter Kalilauge löslichen Form. Am Beginne der Vegetation ist der Kieselsäuregehalt der Wurzel gröfser als im Halme, von der Kieselsäure des letzteren sind $^3/_4$ in verdünnter Kalilauge unlöslich. Bei vorgeschrittener Vegetation ist die relative Menge löslicher Kieselsäure in Wurzel und Halm nahezu gleich grofs, am Beginne der Blüthe sind die Blätter am reichsten an Kieselsäure, die zum gröfsten Theile unlöslich ist; die Aehren enthalten nur wenig von letzterer; während der Reife setzen sich die Verhältnisse der früheren Periode fort. Beim Trocknen der Pflanze vermindert sich der Gehalt an löslicher Kieselsäure in der Wurzel, Halm und Blätter dagegen sind reicher daran geworden, arm bleiben indefs die Aehren.

T. L. Phipson[1]) theilte mit, dafs Er vor 30 Jahren *fossiles Holz* von der Insel Wight analysirte, in welchem Er neben 32,45 Proc. Phosphorsäure 3,9 Proc. *Fluor* fand.

Berthelot und G. André[2]) haben Untersuchungen über das *Vorkommen* und die *Rolle des Schwefels in den Pflanzen* angestellt. Als Versuchspflanzen dienten *Sinapis alba* und *nigra*, *Camelina sativa*, *Allium cepa*, *Lupinus albus*, *Urtica dioica*, *Tropaeolum majus*, *Avena sativa*. Für Sinapis alba wurde Folgendes ermittelt: 1. Die Pflanze reichert sich fortwährend bis zur Blüthe mit Schwefel an. 2. Der organische Schwefel erreicht sein Maximum während der Blüthe, dann nimmt er ab; es scheint, dafs die dem Boden entnommenen *Sulfate* anfangs reducirt, dann nach der Blüthe aber durch eine innere Oxydation regenerirt werden. Dies setzt voraus, dafs der gesammte Schwefel als Sulfat dem Boden entlehnt wird, obschon ein Theil ganz gut als organischer Schwefel entnommen werden könnte, den der Boden im Ueberflufs enthält. 3. Für den letzteren Vorgang spricht zudem, dafs sich der organische Schwefel aufser am Beginn der Blüthe

---

[1]) Chem. News 66, 181; Compt. rend. 115, 473. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 25, 341.

reichlich in den Wurzeln findet. Urtica dioica enthielt im Monat Juli im Stengel nur Sulfate, während Wurzel und Blätter organischen Schwefel enthielten. In Sinapis alba ist der organische Schwefel in den Blättern gering geblieben von der Blüthe an, dagegen war er reichlich im Blüthenstande zur Zeit der Blüthe und Frucht. Der in Sinapis nigra enthaltene organische Schwefel beträgt etwa $^1/_3$ des Gesammtschwefels. Bezüglich der nebst Sinapis alba und nigra verwendeten Versuchspflanzen hat sich Folgendes ergeben: 1. Die Vertheilung des Schwefels auf organischen und mineralischen ist in den Samen nach den Species sehr verschieden. 2. Ein Maximum an organischem Schwefel in der Blüthezeit wurde auch beobachtet bei Camelina sativa, Tropaeolum majus, Allium cepa, Avena sativa, Lupinus albus. Das endliche Verarmen der Pflanze an organischem Schwefel scheint bedingt durch das Entstehen der flüchtigen Verbindungen und die Oxydation während der Fruchtzeit.

P. Lesage [1]) hat nachgewiesen, dafs *Kochsalz von Pflanzen aufgenommen* wird, wenn man den Boden, auf dem sie wachsen, mit Kochsalzlösung begiefst; zu den Versuchen wurden *Lepidium sativum* und *Raphanus sativus* verwendet.

O. Loew [1]) erklärt die *physiologischen Functionen der Calcium- und Magnesiumsalze im Pflanzenorganismus* folgendermafsen: Beide Arten von Salzen sind nöthig, dienen aber verschiedenen Zwecken. Die Calciumsalze führen die giftige, lösliche *Oxalsäure* in den unlöslichen Zustand über. Oxalsäure ist nicht nur für Phanerogamen giftig, sondern auch für Algen, nicht so für niedere Pilze. Dieser Unterschied läfst vermuthen, dafs er durch die Chlorophyllkörner bedingt ist. Die einfachste Erklärung dieser auffallenden *Giftwirkung der Oxalsäure* ist die, dafs die Calciumverbindungen beim Aufbau der Chlorophyllkörner eine wichtige Rolle spielen. Entreifst das eindringende Oxalat der lebenden Materie das Calcium, so ändert sich das Quellungsvermögen und die Structurstörung bedingt den Uebergang aus dem activen in den passiven Zustand. Magnesiumsalze und

---

[1]) Compt. rend. **114**, 143. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 248, 879.

Calciumsalze können sich nicht vertreten; Magnesiumsalze wirken bei Abwesenheit von Calciumsalzen giftig, bei Gegenwart dieser letzteren dagegen nicht, dann entfalten sie lediglich ihre ernährende Thätigkeit, indem sie Phosphat bilden, welches der Träger der Phosphorsäure für die Bildung von Nuclein, Plastin, des Caseïns und Lecithins ist. Die Giftwirkungen neutraler Oxalate, sowie der Magnesiumsalze, die Ungiftigkeit der letzteren bei Gegenwart von Calciumsalzen finden ihre einfachste Deutung, wenn Chlorophyllkörper und Zellkern aus Calciumverbindungen von Nuclein aufgebaut sind. Die chlorophyllkörnerführenden Organe müssen die kalkreichsten, die Samen, in denen viel Phosphorsäure gebraucht wird, reich an Magnesium sein. An der Herstellung von Kern und Chloroplasten sind Calcium- und Magnesiumsalze betheiligt, eine bedeutende relative Verminderung der einen Art von Salzen gegenüber der anderen beeinträchtigt die normale Entwickelung der Pflanze.

T. F. Hanausek[1]) hat einen kurzen Auszug aus dem Buche von H. Molisch: Die *Pflanze* in ihren Beziehungen zum *Eisen* veröffentlicht. Ein solcher findet sich auch im Chemischen Centralblatt[2]).

A. Etard[3]) hat die *Chlorophyllkörner* des Pericarps der Weintraube untersucht, indem Er Sich zunächst mit Schwefelkohlenstoff einen Auszug bereitete. In diesem fand Er eine beträchtliche Menge *Palmitinsäure*, welche zum Theile mit einer Substanz verbunden war, für welche der Name *Oenocarpol* vorgeschlagen wird. Dieses krystallisirt in farblosen Nadeln, die rechts drehen und bei 304° schmelzen. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid wird ein Acetylderivat erhalten, dessen Zusammensetzung für das Oenocaprol die Formel $C_{26}H_{39}(OH)_3 . H_2O$ ergiebt.

In einer zweiten Arbeit, welche die das *Chlorophyll* in den Blättern begleitenden Substanzen behandelt, theilt Etard[4]) mit, dafs es Ihm gelungen ist, aus dem mit Schwefelkohlenstoff be-

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 863. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 332. — [3]) Compt. rend. 114, 231. — [4]) Daselbst, S. 364.

reiteten Extracte zwei krystallisirte Substanzen abzuscheiden; die eine, $C_{17}H_{34}O$, nennt Er *Vitol*, die andere, $C_{28}H_{42}(OH)_2$, *Vitoglycol.* In analoger Weise wurde aus den Blättern von *Medicago sativa* das *Medicagol*, $C_{30}H_{41}.OH$, erhalten; das *Bryoniaextract* lieferte einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{42}$: *Bryonan.*

E. Schunck[1]) hat Seine[2]) Beiträge zur *Chemie des Chlorophylls* fortgesetzt. Er behandelt im vorliegenden Beitrage IV.: Die Wirkung der Alkalien auf *Phyllocyanin*, das *Phylloxanthin* und die Einwirkung der Alkalien auf das Chlorophyll.

L. Macchiati[3]) hat eine Untersuchung über die *gelben* und *rothen Farbstoffe der Blätter* ausgeführt, aus deren Ergebnissen Er folgende Schlüsse zieht: 1. Der von Arnaud aus den Blättern isolirte rothe Farbstoff ist identisch mit Bourgarel's *Erythrophyll* und Hartsen's *Chrysophyll.* 2. Der von Immendorff dargestellte gelbe Farbstoff ist nicht identisch mit Arnaud's *Carotin*, er ist wahrscheinlich ein Umwandlungsproduct des *Erythrophylls.* 3. Die grüne Substanz der Chlorophyllkörner ist stets begleitet von zwei krystallinischen, gelben Farbstoffen; der eine davon, *Xanthophyllhydrin*, ist in Wasser löslich, der andere, *Xanthophyll*, darin unlöslich. Aufserdem enthalten die Blätter constant eine rothe Substanz (Erythrophyll), welche Arnaud mit dem *Carotin* identificirt.

G. Bertrand und G. Poirault[4]) haben nachgewiesen, dafs die *Färbung* des *Blüthenstaubes* von *Carotin* herrührt.

Tschirch[5]) hat aus dem Fruchtfleische von *Trichosanthes pubera* einen rothen und einen grünen Farbstoff abgeschieden. Den letzteren nennt Er *Trichosanthin*; dieser geht in Aether über; das mit Aether erschöpfte Fruchtfleisch giebt an Alkohol den grünen Farbstoff ab, welcher im gereinigten Zustande ein schwarzes Pulver ist, dessen salzsaure Lösung blau erscheint. Das Trychosanthin ist der erste grüne Farbstoff, dessen Eigenschaften vom Chlorophyll abweichen; das in den Gonidien von Cetraria islandica enthaltene *Thallochlor* ist mit dem Chlorophyll identisch.

---

1) Lond. R. Soc. Proc. 50, 302. — 2) JB. f. 1891, 2212. — 3) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 255. — 4) Compt. rend. 115, 828. — 5) Chem. Centr. 1892b, 80.

C. Wehmer[1]) hat die Ergebnisse einer Untersuchung über *Oxalsäurebildung durch Pilze* mitgetheilt. Die mit Mukor-, Aspergillus-, Penicillium-, Pezizaarten u. a. ausgeführten Versuche ergaben, dafs die chemische Natur des im Stoffwechsel umgesetzten organischen Materials, sowie die Art der Stickstoffnahrung für die Bildung der Oxalsäure belanglos sind; dieselbe findet statt, ob man Zucker oder Stärke, Glycerin, organische Säuren, Eiweifs, ob man Ammonsalze oder Nitrate verwendet. Damit erledigen sich die Hypothesen, welche das Entstehen der Oxalsäure an die Verarbeitung von *Zucker* und *Asparagin* zu Eiweifs und an den Sauerstoff der Nitrate knüpfen. Die Versuchsergebnisse lehren, dafs die Oxalsäure zum Stoffumsatz im Athmungsprocefs Bezug hat, und dafs oft eine beträchtliche Menge Kohlensäure auf zerfallende Oxalsäuregruppen zurückzuführen ist, so dafs, wenn eine solche Zersetzung ausbleibt, die Oxalsäure als ein der Kohlensäure analoges Product aufzufassen ist. Für den Stoffbildungsvorgang kommt die Oxalsäure nicht oder nur höchst untergeordnet in Betracht. Es ergiebt sich ferner kein Anhalt, der Oxalsäure eine Bedeutung für Zersetzung der in der Nährlösung gebotenen anorganischen Salze zuzuschreiben, dagegen kommt ihr bemerkenswerthe Bedeutung für Neutralisation disponibel werdender Basen zu, denn freie Basen wirken selbst in geringen Mengen tödtlich auf den Pilz. Die Säure entsteht unter bestimmten Verhältnissen im freien Zustande; durch Wegnahme, selbst nur durch Neutralisation wird ihre Bildung sehr gesteigert, im entgegengesetzten Falle häuft sie sich bis zu einem bestimmten Punkte an, um dann gehindert zu sein. Das reale Auftreten von Oxalsäure in Pilzculturen ist nur eine Frage der obwaltenden Bedingungen, das Fehlen weist auf eine totale Zerstörung der real oder potentiell gegebenen hin, und die thatsächlich ermittelten Mengen entsprechen nicht der überhaupt gebildeten, sondern nur dem der Weiterzerstörung entgangenen Reste. Durch einen scheinbar unwesentlichen experimentellen Eingriff können wir bei allen untersuchten Species das Auftreten der Säure vollständig

[1]) Ann. Chem. 269, 383.

ausschliefsen, und andererseits können wir wiederum nach Willkür bei allen eine Säureansammlung hevorrufen. Der Procefs liegt so in der Hand des Experimentators, dafs innerhalb gewisser Grenzen die Quantitäten der producirten Säure von vornherein nach Wunsch regulirt werden können. Die bei den Versuchen mit Pilzen erlangten Resultate lassen sich nach der Meinung von Wehmer ohne Bedenken auf höhere Pflanzen übertragen.

Derselbe[1]) hat Untersuchungen zur Beantwortung der Frage nach dem Fehlen *oxalsaurer Salze in jungen Frühjahrsblättern* wie bei einigen *phanerogamen Parasiten* angestellt. Kalkverbindungen irgend welcher Art werden ganz allgemein in jugendlichen Frühjahrsblättern und bei zwei Parasiten ohne Schwierigkeit nachgewiesen, das Fehlen von auskrystallisirtem, oxalsaurem Kalk ist daher nicht auf Kalkabwesenheit zurückzuführen. Das Calcium findet sich in leicht löslicher und in schwer löslicher Verbindung vor, die erstere ist vielleicht die einer organischen Säure, die letztere wahrscheinlich Calciumcarbonat. Freie Oxalsäure, sowie Alkalisalze derselben waren in keinem Falle sicher nachzuweisen, auch oxalsaurer Kalk war in den Zellen nicht aufzufinden, erst durch Verarbeitung beträchtlicher Pflanzenmengen gelang einige Male die Ermittelung unwägbarer Spuren desselben. Es könnten demnach Spuren von Kalkoxalat im Safte, wie in den organisirten Zellbestandtheilen, vorhanden sein, dieselben könnten durch eine spätere Umsetzung von Alkalioxalat auf Kalkverbindungen entstanden sein; weiter ist zu erwägen, ob die Oxalsäure thatsächlich in der lebenden Pflanze existirt oder erst bei den immerhin gewaltsamen Operationen entstanden ist; jedenfalls sind die nachgewiesenen Spuren so gering, dafs sie keine nennenswerthe Rolle im Stoffwechsel spielen. Auch bei Anwesenheit reichlicher Mengen von Calciumverbindungen wurden höchstens Spuren von Oxalsäure gefunden, ein Beweis, dafs der Stoffwechsel der Zelle selbst bei Gegenwart von Kalksalzen Oxalsäure nicht als nothwendiges Nebenproduct liefern mufs. Wenn in der späteren Entwickelungsperiode der Blatt-

[1]) Landw. Vers.-Stat. 40, 109.

organe reichliche Oxalatabscheidung beginnt, so beweist dies eine ebensolche Entstehung des Salzes; in dieser Zeit werden reichlich Kalksalze zugeleitet und es findet ein ergiebiger Stoffumsatz statt, der die Möglichkeit einer Oxalsäureabspaltung bietet. Im gleichen Maſse liegen beide Bedingungen im Beginn der Entwickelung und nach beendetem Wachsthum nicht vor, überdies können hier die Umstände eine Weiterzersetzung der Säure begünstigen. Die beobachtete Periodicität in der Ablagerung des oxalsauren Kalkes findet voraussichtlich ihre Erklärung in der combinirten Wirkung des lebhaften Umsatzes während des Sproſswachsthums und der Qualität des zuströmenden Saftes. In Betreff anderer organischer Säuren haben die Versuche zu keinem bestimmten Resultate geführt, freie Säuren irgend welcher Art waren in keinem Falle nachweisbar. Ob den Salzen der unbestimmbaren organischen Säuren eine ernährungsphysiologische Bedeutung für die jungen Organe zukommt, ist nicht zu entscheiden.

Derselbe [1]) hat Versuche über die *Löslichkeit des oxalsauren Kalkes in der Pflanze* angestellt.

H. Trimble [2]) hat aus dem Holze von *Castanea Vesca* den *Gerbstoff* dargestellt, der sich wie Gallusgerbsäure verhält; den gleichen Gerbstoff erhielt Er auch aus der Rinde [3]).

M. Crouzel [4]) hat die *Gerbsäure* aus der Rinde von *Pinus maritima* dargestellt und untersucht. Dieselbe giebt mit Eisensalzen grüne Fällungen, wird durch überschüssiges Ammoniak nicht gefärbt. Ein rothgelber Farbstoff, welcher mit der Gerbsäure in der Rinde vorgefunden wird, scheint eine Vorstufe derselben zu sein und ihren Ursprung in der Cellulose zu haben. Die in Rede stehende Gerbsäure läſst sich nicht in Gallussäure überführen.

Gérard [5]) hat sich davon überzeugt, daſs die aus den *Phanerogamen* abgeschiedenen *Cholesterine* den chemischen und

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 40, 439. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 54. — [3]) Daselbst 1892b, 72. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 23, 11. — [5]) Compt. rend. 114, 1544.

physikalischen Charakter des *Phytosterins*[1]) haben, während die Cholesterine der *Kryptogamen* dem *Ergosterin*[2]) nahe stehen.

J. B. Lindsey und B. Tollens[3]) haben, um die chemische Natur des *Lignins* aufzuklären, die bei der fabrikmäfsigen Cellulosedarstellung aus Holz nach dem sogenannten Sulfitverfahren resultirende *Holzsulfitflüssigkeit* untersucht. Dieselbe enthält *Mannose*, wenig *Galactose*, *Xylose*, Spuren eines dem *Vanillin* nahestehenden Stoffes, ferner die eigentlichen *Ligninstoffe*, welche durch Alkohol, durch Bleiessig, durch Salzsäure und durch Brom gefällt werden. Die durch Alkohol gefällten grauen Flocken hatten die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12}$; das aus dem Bleiniederschlage abgeschiedene *Gummi* hatte die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12}$ oder $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12} . 1^1/_2 H_2O$. Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag entsprach der Formel $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{10}$. Der Bromniederschlag war nach der Formel $C_{24}H_{22}(CH_3)_2Br_4SO_{11}$ zusammengesetzt. Für die schwefelfreie, organische Substanz des Bleiniederschlages wurden die Formeln $C_{24}H_{24}(CH_3)_2O_{12}$ und $C_{24}H_{26}(CH_3)_2O_{12}$ berechnet. Diese Formeln stimmen mit den Resultaten der Analysen genügend überein und dürfen daher als Ausdruck der Zusammensetzung der aus der Holzflüssigkeit erhaltenen Stoffe betrachtet werden. Da die analysirten Stoffe nicht krystallisiren, so ist nicht genügend Garantie für ihre Reinheit geboten, möglicherweise lagen auch Gemenge vor. Wenn man deren Schwefel als solchen oder als Sulfongruppe eliminirt, so gelangt man zu den Formeln $C_{26}H_{30}O_{12}$ resp. $C_{26}H_{30}O_{10}$, welche mit denen von Dietrich und König[4]) für das *Lignin* und von Lange[5]) für die *Ligninsäure* aufgestellten Formeln annähernd stimmen. Die aus der Holzflüssigkeit dargestellten und untersuchten Substanzen zeigen manche Aehnlichkeit mit den Gerbstoffen, weichen aber doch in wichtigen Punkten von ihnen ab; die erörterten schwefelhaltigen Substanzen erinnern in ihrer Zusammensetzung und ihren allgemeinen Eigenschaften an Schiff's[6]) geschwefelte Gerbsäuren.

---

[1]) JB. f. 1891, 2217. — [2]) JB. f. 1889, 2096. — [3]) Ann. Chem. **267**, 341. — [4]) Landw. Vers.-Stat. **13**, 222. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **14**, 15. — [6]) JB. f. 1872, 611; f. 1873, 685; f, 1885, 651 f.

J. B. Lindsey und B. Tollens[1]) haben nach dem Verfahren Sacc[2]) Dessen sogenannte *künstliche Pectinsäure*, später *Oxycellulose* genannt, aus Tannenholz durch Behandeln mit Salpetersäure dargestellt. Die gewonnene Substanz war rein, quoll in Wasser auf, löste sich in Ammoniak, sowie in verdünnter Natronlauge auf, wurde durch Chlorzinkjodlösung dunkelblau violett, mit Phloroglucin-Salzsäure beim Erwärmen gelb bis schwach röthlich und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$ stimmten. Die Substanz steht der Cellulose noch sehr nahe, sie ist nicht zu den eigentlichen Pectinstoffen zu rechnen, denn sie ist nur schwer hydrolysirbar und enthält keine Pentaglycosen.

Dieselben[3]) haben aus *Sulfitcellulose* und aus rohem Tannenholz durch geeignete Behandlung mit Schwefelsäure reine *Dextrose* erhalten.

E. Winterstein[4]) hat das *pflanzliche Amyloïd* aus den Samen von *Tropaeolum majus* dargestellt und untersucht. Es ist eine faserig-blasige, amorphe Substanz, die in kaltem Wasser quillt, in heifsem sich zu einer schleimigen, opalisirenden Flüssigkeit löst, welche durch Jod blau wird. Amyloïd reducirt auch nach andauerndem Kochen mit Wasser im Dampftopfe Fehling'sche Lösung nicht, es wird durch Diastase nicht verändert, löst sich in Kupferoxydammoniak auf und wird aus der Lösung durch Säuren nicht gefällt; in concentrirten Laugen löst es sich langsam auf und wird daraus durch Alkohol gefällt. Aus einer wässerigen Amyloïdlösung fällt Gerbsäure einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst. Wässerige Amyloïdlösung ferner wird von gleicher Jodlösung blau gefärbt; setzt man nun Gerbsäure hinzu, so wird die Flüssigkeit beim Schütteln roth, rosa, zuletzt farblos. Amyloïd wird aus der wässerigen Lösung durch Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat und Ammonphosphat gefällt. Durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird das Amyloïd vollständig gelöst, nach einstündigem

---

[1]) Ann. Chem. 267, 366. — [2]) JB. f. 1849, 473 f. — [3]) Ann. Chem. 267, 370. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 353.

Kochen ist die Flüssigkeit noch schleimig. Wird Amyloïd mit mäſsig concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt, so entsteht viel Furfurol, wird es mit Salpetersäure oxydirt, so erhält man Schleimsäure. Das Amyloïd ist rechtsdrehend, sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 92,9^0$. Die Elementaranalyse führt zu der Formel $C_{17}H_{80}O_{15}$. Bei der Inversion des Amyloïds durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Galactose, Xylose und wahrscheinlich Traubenzucker, sowie andere Glycosen. Ob das Amyloïd ein chemisch einheitlicher Körper ist, kann dermalen nicht entschieden werden, es steht nach dem Ergebnisse der Hydrolyse dem Amylum nicht sehr nahe. Aus dem Samen von *Paeonia officinalis* und *Impatiens Balsamina* wurde ein *Amyloïd* dargestellt, welches sich wie das eben beschriebene verhielt. Der nach vollständiger Extraction desselben verbleibende Rückstand von allen diesen drei Samen enthielt *Hemicellulosen.*

B. Tollens, A. Günther und G. de Chalmot[1]) haben in verschiedenen, landwirthschaftlich wichtigen Materialien folgende Procentgehalte an *Pentaglycosen* gefunden:

Roggenstroh	25,2	Steinnuſsabfall	0,8—1,1
Weizenstroh	25,8—27,7	Bierträber	22,4
Gerstenstroh	25,6	Weizenkleie	24,7
Haferstroh	25,8—26,1	Rübenschnitzel	23,4
Erbenstroh	16,9	Rübenmark	24,9
Wiesenheu	18,3	Rohfaser aus Haferstroh	13,9
Kleeheu, 1. Periode	9,2	Holzgummi	108,6
Kleeheu, 2. Periode	10,6	Kirschgummi	45,6
Buchenholz	23,8—19,7	Gummi arabicum	27,9
Tannenholz	13,2— 7,9		

Eiweiſsstoffe liefern, wenn überhaupt, nur Spuren von *Furfurol,* dagegen erhält man aus *Glycuronsäure* bis 46 Proc. hiervon.

H. Beckurts[2]) hat Beiträge zur Kenntniſs des *Anemonins* veröffentlicht; Er faſst die Ergebnisse Seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: 1. Der scharfe, brennende Geschmack und die reizende Wirkung der frischen *Anemonen* und vieler *Ranunkeln* sind auf einen Gehalt an dem noch nicht näher

[1]) Chem. Centr. 1892a, 757. — [2]) Arch. Pharm. 230, 182.

bekannten *Anemonencampher* zurückzuführen; dieser zersetzt sich leicht in *Anemonin* und *Isoanemonsäure*. Die genannten Pflanzen enthalten überdies präexistirend oder als Zersetzungsproducte Anemonin, *Anemonsäure* und *Anemoninsäure*. 2. Das Anemonin hat die Molekularformel $C_{10}H_8O_4$; es ist das Anhydrid einer zweibasischen Säure, enthält eine Aldehyd- oder Ketongruppe, aber keine Hydroxyl- oder Oxalkylgruppe. 3. Anemonin geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das isomere *Isoanemonin* über. 4. Das Anemonin ist ungesättigt und verbindet sich direct mit 4 Atomen Brom. 5. Die in den Anemonen und Ranunkeln in geringer Menge enthaltene Anemonsäure entsteht auch beim Kochen einer wässerigen Anemoninlösung mit Bleioxyd, sie hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_5$, ist zweibasisch und enthält eine Aldehyd- resp. Ketongruppe. 6. Die in den Anemonen und Ranunkeln in geringer Menge vorkommende Anemoninsäure, $C_{10}H_{12}O_6$, entsteht auch beim Erwärmen von Anemonin mit Säuren oder Basen, sie ist zweibasisch und wahrscheinlich nach der Formel $C_7H_8\begin{cases}C(OH)_2\\COOH\\COOH\end{cases}$ zusammengesetzt. 7. Die als Spaltungsproducte des Anemonencamphers erwähnte amorphe Isoanemonsäure ist mit der Anemonsäure gleich zusammengesetzt, sie unterscheidet sich vielleicht von derselben so, wie das Isoanemonin vom Anemonin.

Schlagdenhauffen und Reeb[1]) haben Ihre[2]) Untersuchungen über das dalmatinische *Insectenpulver* fortgesetzt. Beim Destilliren dieser Substanz mit Wasserdampf geht ein Oel über, das ein wenig von einem krystallisirten Körper enthält; dasselbe ist gelb und riecht camillenartig. Das wässerige Destillat reagirt sauer, es enthält Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und eine giftig wirkende, noch näher zu untersuchende Säure, welche *Chrysanthemumsäure* genannt wird. Aus dem Destillationsrückstande läfst sich eine giftige Säure von butterartiger Consistenz, die *Pyrethrotoxinsäure* abscheiden. Kaukasisches Insectenpulver verhält sich fast so wie dalmatinisches.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 67. — [2]) Daselbst 1890b, 528.

E. Gérard[1]) hat von der im Oel von *Datura Stramonium* aufgefundenen *Daturinsäure*[2]) die Salze des Kaliums, Natriums, Bleies, Kupfers und Silbers dargestellt und beschrieben. Durch Destillation des Kalksalzes erhält man ein Keton: *Daturon*, $C_{33}H_{66}O$. Durch Bromirung entsteht die *Monobromdaturinsäure*, $C_{17}H_{33}BrO_2$. Die Daturinsäure gehört in die Fettsäurereihe.

N. Kruskal[3]) hat die *Zusammensetzung der Ergotinsäure* zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Nach Voswinkel[4]) soll die *Sclerotinsäure* lediglich Mannan sein; wenn dies richtig ist, so kann die Ergotinsäure, welche das wirksame in der Sclerotinsäure ist, auch nur ein Kohlenhydrat sein. Eine nach Zweifel's[5]) Vorschrift dargestellte, sehr wirksame Ergotinsäure zeigte weder bei der polariskopischen, noch bei der chemischen Untersuchung einen Zuckergehalt, dagegen entstand beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure eine Glycose. Nach der Elementaranalyse kommt der Ergotinsäure die Formel $C_{15}H_{28}N_2O_{10}$ zu. Die Spaltungsproducte haben keine pharmakologische Wirkung.

T. F. Hanausek[6]) hat Untersuchungen über den Nachweis der *Saponinsubstanzen* im Pflanzenkörper ausgeführt. Er fand solche Substanzen in den Samen von *Agrostemma Githago*, in denjenigen von *Dianthus Carthusianorum*, in der Frucht von *Sapindus Saponaria*, in derjenigen von *Sapindus esculentus*, in der Wurzel von *Saponaria rubra*, in derjenigen von *Sapindus Saponaria* und in der *Radix Senegae*.

Derselbe[7]) hat durch specielle Untersuchung über den Sitz der *Saponinsubstanz* in dem *Kornradensamen* festgestellt, daſs weder im Mehlkern noch in der Samenschale, sondern einzig und allein im Embryo dieser Samen Saponinsubstanzen nachzuweisen sind.

J. Pohl[8]) hat aus verschiedenen *Aristolochia*-Arten den giftigen Bestandtheil, das *Aristolochin*, dargestellt, welches nach der Formel $C_{32}H_{22}N_2O_{13}$ zusammengesetzt ist. Durch Reduction

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 305. — [2]) JB. f. 1890, 1747. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 371. — [4]) JB. f. 1891, 2237. — [5]) In der JB. f. 1876, 834 erwähnten Abhandlung. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 1295, 1317. — [7]) Daselbst, S. 1643. — [8]) Ber. (Ausz.) 1892, 635.

mit Zinkstaub und Eisessig erhält man daraus einen in Benzol löslichen, grün fluorescirenden Körper.

C. H. Shamel[1]) hat aus *Eupatorium perfoliatum* die wirksame Substanz, das *Eupatorin*, dargestellt. Die *salpetersaure* Verbindung krystallisirt und hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{25}O_{36}.HNO_3$.

E. Schulze[2]) hat in *Wickenkeimlingen Guanidin* nachgewiesen; in ungekeimten Wickensamen wurde dasselbe nicht gefunden.

A. Hébert[3]) hat einen Beitrag zum Studium der *Entwickelung der Getreidepflanzen* geliefert.

P. Petit[4]) hat nachgewiesen, dafs der gröfste Theil des *Eisengehaltes* der *Gerste* in Form von *Nucleïnen* vorhanden ist, und zwar enthalten nur die Tegumente und der Embryo das Metall.

F. Strohmer, H. Briem und A. Stift[5]) haben *Nährstoffverbrauch* und *Stoffbildung* der *Zuckerrübe* im zweiten Wachsthumsjahre untersucht. Die mit Wohanka's *Zuckerreicher* und Vilmorin's *Frühreifer* ausgeführten Versuche ergaben folgende praktisch wichtige Folgerungen: Die Zuckerrübe producirt im zweiten Wachsthumsjahre grofse Mengen neuer organischer Substanz, wozu die in der ausgepflanzten Wurzel enthaltenen Nähr- und Reservestoffe nicht ausreichen, sie bedarf deshalb zu normalem Gedeihen der Düngung, wenn diese Stoffe im Boden nicht vorhanden sind. Von den bei der praktischen Düngung verwendeten Nährstoffen benöthigt die Rübe im zweiten Wachsthumsjahre den gröfsten Theil der Phosphorsäure zur Stengel- und Blätterbildung und den gröfsten Theil des Stickstoffes zur Samenbildung. Der Kalibedarf scheint während der ganzen Vegetationszeit ziemlich gleichmäfsig und nur zur Zeit der Samenbildung bei einzelnen Sorten schwach ansteigend zu sein. In Bezug auf Nährstoffbedarf und Verwendung desselben zeigt sich zwischen

---

[1]) Am. Chem. J. 14, 224. — [2]) Ber. 1892, 658. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 285 (Ausz.). — [4]) Compt. rend. 115, 246. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 122.

den beiden verwendeten Rübenvarietäten kein wesentlicher Unterschied, nur scheint die Art des Assimilationsverlaufes des Stickstoffes bei Vilmorin's Frühreifer eine andere zu sein, als bei Wohanka's Zuckerreicher.

F. Strohmer und A. Stift[1]) verstehen unter *Wurzelkropf* kropfartige Mifsbildungen an der *Zuckerrübe*, die auf einer Stauung des plastischen Materials und dadurch bewirkter gesteigerter Neubildung beruhen. Die mifsgestalteten Rüben haben im Allgemeinen ein geringeres Gesammtgewicht und einen niedrigen Wassergehalt, dagegen ist der Aschengehalt und Stickstoffgehalt grofs; sie sind daher unter den Verhältnissen der Uebernährung gewachsen. Im Wurzelkropf tritt constant Invertzucker auf, während die Rübenwurzel nichts davon enthält. Die Rüben werden durch die Kropfbildung für die Zuckerfabrikation entwerthet, weil der Zuckergehalt dadurch herabgedrückt und die Reinheit des Saftes geschädigt wird.

J. Stoklasa[2]) hat Untersuchungen über die Bedeutung der *flüssigen Form von Nährstoffen* für die *Production* der *Zuckerrübe* angestellt, deren Hauptresultat folgendes ist: Im Lehmboden ist die Wirkung des Calciummonophosphats, was die Rübenproduction betrifft, bedeutend höher als die der Orthophosphorsäure. Im Kalkboden ist es dagegen die flüssige Orthophosphorsäure, welche den höheren Ertrag und, mit Chilisalpeter, auch die bessere Qualität ergiebt.

E. O. v. Lippmann[3]) hat an *Zuckerrüben* eine *gummiartige Ausschwitzung* beobachtet, welche bei der Hydrolyse *Arabinose* und *Galactose* liefert.

Derselbe[4]) hat in den herbstlich gefärbten *Rübenblättern* eine Säure aufgefunden, die sehr wahrscheinlich *Hydrocaffeesäure* ist.

A. Petermann[5]) hat die Wirkung zweier kupferhaltiger Mittel, nämlich der *Bordelaisbrühe* und des *Kupfersulfosucrates* gegen die *Kartoffelkrankheit* geprüft.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 123. — [2]) Biederm. Centr. 1892, 238. — [3]) Daselbst, S. 37. — [4]) Ber. 1892, 3220. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 123.

A. v. Planta und E. Schulze[1]) haben Mittheilungen gemacht über einige Bestandtheile der Wurzelknollen von *Stachys tuberifera*[2]). Im Safte dieser Knollen wurde *Tyrosin*, *Glutamin* und ein Gemenge mehrerer organischer Basen nachgewiesen, aufserdem ein Kohlenhydrat, welchem der Name *Stachyose* beigelegt wurde. Die Stachyose wird sowohl aus wässeriger als auch aus alkoholischer Lösung krystallisirt erhalten und ist dann nach der Formel $C_{36}H_{64}O_{32}.6H_2O$ zusammengesetzt; sie verbindet sich mit Basen, es wurde ihre *Natriumverbindung*, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{31}NaO_{16}$, dargestellt. Wird die Stachyose mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, so erfolgt Inversion, als deren Resultat Galactose, Dextrose und Lävulose erhalten werden. Dieser Zucker gehört zu den krystallisirbaren Polysacchariden, er ist dem *Lactosin* und der *Raffinose* ähnlich.

Strohmer und Stift[3]) haben *Zusammensetzung* und *Nährwerth der Knollen von Stachys tuberifera* ermittelt. Diese Knollen sind den Kartoffeln ähnlich, aber leichter verdaulich, ferner enthalten sie mehr stickstoffhaltige Substanz. Sie lieferten kein Stärkemehl, sondern ein krystallisirtes Kohlenhydrat, die *Stachyose*, $C_{18}H_{32}O_{16}.3H_2O$ (vgl. oben). Die Knolle enthält 78 Proc. Wasser, die Trockensubstanz 63,5 Proc. Stachyose, 5,3 Proc. Eiweifs, 14,3 Proc. stickstoffhaltige Substanzen, die nicht Eiweifs sind. Das Verhältnifs der Stickstoffsubstanzen ist: Eiweifs 19, Nucleïn 8,1, Ammoniak 7,8, Amidosäureamide 43, Amidosäuren 16,3, nicht näher zu charakterisirende Bestandtheile 5,8 Proc.

R. Hornberger[4]) hat Untersuchungen über den *Mineralstoffgehalt der Buchel* und deren Becherhülle von drei verschiedenen Bodenarten, Buntsandstein, Muschelkalk, Basalt, angestellt.

P. Kulisch[5]) hat Beiträge zur Kenntnifs der *chemischen Zusammensetzung der Aepfel und Birnen* mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung zur *Obstweinbereitung* geliefert.

Derselbe[6]) hat Untersuchungen über das *Nachreifen der Aepfel* angestellt, aus denen folgende wesentliche Ergebnisse

[1]) Landw. Vers.-Stat. 40, 277. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2147. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 386. — [4]) Bioderm. Centr. 1892, 827. — [5]) Landw. Jahrb. 21, 427. — [6]) Daselbst, S. 872.

hervorzuheben sind: In sehr vielen Aepfeln, namentlich den spät reifenden, ist zur Zeit der Baumreife Stärke vorhanden, die nach der Sorte und Art der Lagerung früher oder später in Zucker übergeht. Dadurch kann nach dem Pflücken eine Vermehrung des absoluten Zuckergehaltes in den Aepfeln eintreten; der relative Gehalt daran kann aufserdem durch Wasserverdunstung erheblich steigen. Beide Ursachen bedingen aufser der gleichzeitig in den Aepfeln eintretenden absoluten und relativen Säureverminderung den süfseren Geschmack der lagerreifen Früchte.

K. J. Williams[1]) hat die Zusammensetzung verschiedener *gekochter Vegetabilien* ermittelt, welche wir als Nahrungsmittel verwenden.

L. Roos und E. Thomas[2]) haben Studien über die *Vegetation des Weinstockes* gemacht, die zu folgenden Resultaten führten: 1. Während der ersten 10 bis 12 Wochen der Vegetation enthalten Blätter, Rebe und Traube eine *Saccharose.* 2. Diese Saccharose verschwindet aus den genannten Organen im vierten Monate der Vegetation und man findet dann ein Gemenge von Zuckerarten, in dem die *Dextrose* vorherrscht. 3. Die absolute Vermehrung des Zuckers entspricht nicht der Abnahme der Acidität, wie dies procentisch der Fall ist, es ist daher nicht immer richtig, dafs die Acidität der Früchte sich mit dem Fortschreiten der Reife vermindert. 4. Die absolute Verminderung der Acidität wird beobachtet in dem Momente, in dem die *Lävulose* sich bemerkenswerth in den Früchten vermehrt, die polarimetrische Ablenkung wird dann links und nimmt bis zur Reife zu, in welchem Stadium sie dem Invertzucker entspricht.

W. Saposchnikoff[3]) hat die Grenzen der *Anhäufung von Kohlenhydraten* in *Blättern* der *Weinrebe* und anderer Pflanzen bestimmt. In zwei Versuchen mit Weinblättern betrug die Menge der Kohlenhydrate pro m^2 16,686 g und ungefähr 16 g. Damit schien die Maximalgrenze der Assimilation erreicht. Bei *Vitis Labrusca* schwankte der Maximalgehalt an Kohlenhydraten

---

[1]) Chem. Soc. J. 61, 226. — [2]) Compt. rend. 114, 593. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 320.

zwischen 11 g und 19 g pro m^2, bei *Rubus caesius* zwischen 14,626 g und 15,737 g, bei *Rubus fructicosus* zwischen 13,737 g und 14,9 g. Die Stärke wandelt sich im Blatte in Zucker um, die Zuckerlösung erreichte bei einigen Versuchen eine Concentration von 6,8 Proc. Versuche über die Abhängigkeit der *Stärke*bildung von der *Zucker*concentration lehrten, dafs dieselbe schon gering bei 2 procentiger Zuckerlösung beginnt, aber am besten in 8 procentiger Lösung vor sich geht.

A. Gautier[1]) hat eine Untersuchung über den Ursprung des *Farbstoffes im Weinstocke* ausgeführt. Die rasche Färbung der Traube nach ihrer Entwickelung brachte Ihn auf den Gedanken, dafs der Farbstoff in die Schale der Beeren aus den Blättern einwandert, in denen er in Form aldehydartiger oder katechinartiger Verbindungen existirt, die sich dann oxydiren und festsetzen. Durch geeignete Experimente wurde nachgewiesen, dafs die *Blätter* für das Reifen der Traube unentbehrlich sind und dafs sie den Farbstoff liefern. Aus den Blättern wurden drei gefärbte, krystallisirte, phenolartige Tannine abgeschieden, welche als *α-, β-, γ-Ampelochromsäure* bezeichnet werden und nach den folgenden Formeln zusammengesetzt sind: $C_{19}H_{16}O_{10}$, $C_{17}H_{16}O_{10}$ oder $C_{26}H_{24}O_{15}$, $C_{17}H_{18}O_{10}$. Diese drei Substanzen stammen von Chromogenen her, welche ihre Aldehyde sind und sich im Blatte finden.

H. Beckurts und C. Hartwich[2]) haben Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntnifs der *Cacaobohnen* geliefert. Die chemischen Reactionen der Auszüge von Bohnen verschiedener Provenienz sind in einer Tabelle zusammengestellt.

A. Hilger[3]) hat im Vereine mit Lazarus nachgewiesen, dafs die *Cacaobohne* analog der Kolanufs ein *Glycosid* enthält, das durch ein in dem Samen enthaltenes diastatisches Ferment, sowie durch siedendes Wasser und verdünnte Säuren in der Wärme leicht in Dextrose, *Cacaoroth*, *Theobromin* und *Caffeïn* gespalten wird. Der rothe Farbstoff der rohen, gerösteten

[1]) Compt. rend. 114, 623. — [2]) Arch. Pharm. 230, 589. — [3]) Chem. Centr. 1892 b, 787.

Handelswaare ist ein Gemenge von Cacaoroth und Glycosid. Die Samen der Cacaofrucht sind frei von Cacaoroth, Theobromin und Caffeïn.

E. Knebel[1]) hat einen Beitrag zur chemischen Kenntnifs der *Kolanufs* geliefert. In dem rothen *Farbstoffe*[2]) ist ein Glycosid enthalten, das sich beim Erhitzen mit Wasser in *Caffeïn*, Glycose und *Kolaroth* spaltet. In den frischen reifen Nüssen dürfte kein freies Caffeïn, sondern nur das Glycosid enthalten sein, das sich beim Trocknen unter Einwirkung eines Fermentes spaltet. Das Kolaroth kann durch Einwirkung von Acetylchlorid rein dargestellt werden, dasselbe zeigt die Formel $C_{14}H_{13}(OH)_5$, es ist sehr veränderlich und liefert wahrscheinlich die in der Kolanufs enthaltene Gerbsäure. Obiges Glycosid, *Kolanin* genannt, liefert als Spaltungsproducte Caffeïn, Glycose und Kolaroth, wahrscheinlich zu gleichen Molekülen.

Th. Pabst[3]) hat einen Beitrag zur chemischen Kenntnifs der Früchte von *Capsicum annuum* geliefert, aus dem folgendes Wesentliche hervorzuheben ist: 1. Der aus den Früchten von Capsicum annuum in Spuren erhaltene alkaloïdhaltige Körper ist kein normaler Bestandtheil derselben, sondern ein beim Liegen der Früchte oder bei der Einwirkung chemischer Agentien entstehendes Zersetzungsproduct. 2. Das scharfschmeckende *Capsaïcin* charakterisirt sich als eine amorphe Säure, die mit einem rothen Farbstoff innig gemischt ist; eine Trennung der beiden ist nicht gelungen. 3. Die Frucht enthält freie Fettsäuren und zwar Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure. 4. Obgleich der rothe Farbstoff mit dem *Carotin* nicht vollständig identificirt werden konnte, so sprach doch das bei seiner Verseifung erzielte Resultat für die früher aufgestellte Behauptung, dafs die Farbstoffe der Blüthen und Früchte als Cholesterinester der Fettsäuren anzusprechen sind.

A. Chatin[4]) hat einen Beitrag zur Chemie der *Trüffel*[5]) geliefert, indem Er vergleichende Untersuchungen der europäischen

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 602. — [2]) Vgl. JB. f. 1882, 1162. — [3]) Arch. Pharm. 230, 108. — [4]) Compt. rend. 114, 46, 1397. — [5]) JB. f. 1890, 2196.

Trüffeln und der *Terfâs* oder *Kamés*, welche in Afrika und Asien wachsen und dem Genus *Terfezia* angehören, sowie vergleichende Untersuchungen des Bodens anstellte.

Eine pharmakognostische Beschreibung der Samen von *Argemone mexicana* [1]), sowie eine Zusammenstellung dessen, was auf chemischem Wege über die Bestandtheile dieser Samen bisher ermittelt wurde, ist in der Chemikerzeitung enthalten.

C. J. H. Warden [2]) hat eine aus dem District Monghyr stammende, *Bikhma* bezeichnete Drogue untersucht. Bikhma wird von den Einheimischen *Aconitum palmatum* genannt. Die untersuchte Drogue ist offenbar eine *falsche Bikhma*, sie enthält als wesentliche Bestandtheile *Saponine*, vielleicht stammt sie von *Acanthophyllum macrodon* oder von *Gypsophila paniculata*.

P. Spehr [3]) hat die Resultate einer pharmakognostisch-chemischen Untersuchung der *Ephedra monostachia* mitgetheilt. Er fand darin ein ätherisches Oel, Pflanzenwachs, Fett, Gerbsäure, ein Chromogen, Zucker, Brenzcatechin, Ammoniak, Eiweifskörper, Cellulose und ein Alkaloïd von der Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO$. Ob dieses Alkaloïd mit dem *Ephedrin*, welches Nagai aus der *Ephedra helvetica* abgeschieden hat, identisch ist, läfst sich dermalen nicht mit Bestimmtheit entscheiden.

W. Kwasnik [4]) hat einen von Peckolt aus der in Brasilien einheimischen Rubiacee *Genipa brasiliensis* dargestellten krystallisirten Körper näher untersucht und als *Mannit* charakterisirt.

O. Hiller-Bombien [5]) hat pharmakognostische und chemische Beiträge zur Kenntnifs der *Geoffroyarinden* geliefert. Die Rinde enthält 5,63 Proc. Aschenbestandtheile, ferner Fett, Harz, Gerbsäuren, Eiweifs, Schleim, Stärke, Zucker, Lignin, Zellstoff und *Geoffroyin*. Das letztere wurde in weifsen Krystallen erhalten, die nach der Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ zusammengesetzt sind, bei 257° schmelzen und den Charakter einer Amidosäure zeigen.

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 422. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 23, 302. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 31, 1, 17, 33, 50, 65, 82, 101. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 109. — [5]) Arch. Pharm. 230, 513.

Es wurden Verbindungen dargestellt mit Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure, Jodwasserstoffsäure, ferner auch Alkalien, mit Kupferoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxyd. Durch Einwirkung von Bromwasser auf die Lösung des Geoffroyins entsteht ein Niederschlag, der Geoffroyindibromid ist. Auch Acetyl- und Benzoylderivate wurden erhalten. Vergleichende Untersuchungen haben gelehrt, daſs das Geoffroyin mit dem *Ratanhin*, mit dem *Angelin* und dem in der Rinde von *Andira anthelmintica* enthaltenen *Andirin* identisch, sowie als ein *Methyltyrosin* anzusehen ist; man sollte diese Substanz verschiedener Provenienz mit dem Namen Andirin bezeichnen und die anderen Namen fallen lassen.

C. J. H. Warden [1]) hat in der Wurzel von *Hygrophila spinosa* ein bei 184° schmelzendes *Chloresterol* aufgefunden.

F. A. Flückiger [2]) erinnert daran, daſs nach den Forderungen des deutschen Arzneibuches *Kamála* höchstens 6 Proc. Asche enthalten darf. Das Haus Gehe u. Comp. meint, daſs ein höherer Aschengehalt auf die Art des Sammelns zurückzuführen sei. Eine von M. Greshoff aus Java eingesendete gröſsere Quantität reifer Kapseln der Kamálapflanze lieferte durch kräftiges Abschlagen die als Arzneimittel verwendete Kamála, deren Untersuchung im Maximum 1,56 Proc. Aschengehalt ergab. Die Asche ist grau, nicht roth und enthält Spuren von Mangan. Die von Samen und Drüsen befreiten Kapseln enthielten 4,19 Proc. Asche. Demnach enthält reine Kamála unterhalb 3 Proc. Asche und die Forderung des Arzneibuches ist daher gewiſs nicht zu streng. — Im Nordosten von Afrika wird *Waras*, *Wars* oder *Wurns* zu dem gleichen Zwecke wie Kamála verwendet. Diese Drogue besteht aus Drüsen der jungen Hülsen von Leguminosen, und zwar von *Flemingia rhodocarpa* und *F. congesta*. In Arabien wird Waras mit groſsen Mengen von Bolus, Lehm, Gerstenmehl u. s. w. gemischt und als Kanbil verkauft, eine solche Fälschung dürfte nun wohl auch die Kamála in Indien erfahren und daher hieraus allein der groſse Aschengehalt zu erklären sein, den man oft in den Handelssorten antrifft.

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 1070. — [2]) Arch. Pharm. 230, 2.

Derselbe[1]) hat in einer aus dem Nordosten von New South Wales stammenden *Kamála*probe 3,01 und 3,35 Proc. Asche gefunden.

Camille Vincent und Delachanal[2]) haben in der reifen *Frucht* des *Kirschlorbeers Mannit* und gewöhnlichen, linksdrehenden *Sorbit* gefunden.

T. S. Dymond[3]) hat im blühenden *Lattich (Lactuca sativa) Hyoscyamin* nachgewiesen.

P. N. Arata und F. Canzoneri[4]) haben aus *Lycopodium Saururus*, auch *Pillijan* genannt, das schon früher erhaltene Alkaloïd, welches Sie *Pillijanin* nennen, dargestellt und untersucht. Das Sulfat krystallisirt und ist nach der Formel $H_2SO_4 . (C_{15}H_{24}N_2O)_2 . 2^1/_2 H_2O$ zusammengesetzt. Das Pillijanin dürfte ein Oxyamylnicotin sein.

K. Lendrich[5]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der Bestandtheile von *Menyanthes trifoliata* und *Erythraea Centaurium* geliefert. Nach einer neuen Methode, bei der die oxydirende Einwirkung der Luft möglichst vermieden war, wurden aus den beiden Pflanzen die Bitterstoffe *Menyanthin* und *Erythrocentaurin* abgeschieden; durch die Untersuchung derselben und ihrer Spaltungsproducte ist erwiesen, dafs sie einheitliche Verbindungen glycosidischer Natur sind. Aus den Spaltungsproducten der beiden Bitterstoffe, welche in ihren Reactionen völlige Uebereinstimmung zeigen, geht hervor, dafs dieselben in sehr naher Beziehung zu einander stehen müssen. Die in Menyanthes trifoliata enthaltenen Fettsäuren finden sich als Cholesterin- und Cerylester vor. Der aus Menyanthes trifoliata erhaltene rothgelbe Farbstoff scheint in naher Beziehung zu den Fettsäureestern des Cholesterins zu stehen und mit dem in Daucus Carota und anderen Pflanzen vorkommenden sogenannten *Carotin* identisch zu sein.

C. Hartwich[6]) hat einen pharmakognostischen Beitrag zur Kenntnifs der *Strophantussamen* und einiger mit denselben verwandten Samen geliefert.

---

[1]) Arch. Pharm. 230, 249. — [2]) Compt. rend. 114, 486. — [3]) Chem. Soc. J. 61, 90. — [4]) Gazz. chim. ital. 1892, 146. — [5]) Arch. Pharm. 230, 38. — [6]) Daselbst, S. 401.

G. de Negri und G. Fabris[1]) haben das *fette Oel von Cornus sanguinea* mit den gebräuchlichen Methoden untersucht; Sie fanden Dichte = 0,921, Jodzahl = 100,8, Jodzahl der Fettsäuren 102,05, Verseifungszahl 192,05. Das Oel enthält 3,17 Proc. freie Säuren und 0,2 Proc. unverseifbare Substanz.

Dieselben[2]) haben das *Jamboöl* untersucht. Es zeigte: Dichte = 0,9150, Erstarrungspunkt = —12°, Schmelzpunkt der Fettsäuren 19 bis 21°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren 16 bis 17°, Jodzahl = 95,21, Fettsäurezahl = 86,1, Verseifungszahl = 177,25, Acidität auf Oelsäure berechnet = 1.

J. C. Smith[3]) hat das *Maisöl* untersucht, dessen spec. Gewicht bei 10° 0,9267, bei 15° 0,9244, bei 20° 0,9218 betrug. Beim Abkühlen wird das Oel trübe, dickflüssig, aber es ist bei —20° noch flüssig. Seine Absorption von Brom ist 66,5 Proc., von Jod 122,9, Verseifungszahl 290,07. Die freie Säure, mit Aetzkali gemessen, betrug 0,55 Proc. Durch alkoholische Kalilauge wird das Oel schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Stunden verseift. Die flüchtigen Fettsäuren von 100 Thln. des Oeles brauchen 0,56 Thle. Aetzkali zur Neutralisation. Das Oel hat nicht die Tendenz sich an der Luft zu oxydiren oder zu trocknen. Bei der Probe nach Maumené[4]) steigt die Temperatur einer Mischung von 5 ccm Schwefelsäure mit 15 g Oel auf 89°. Die gebräuchlichen qualitativen Reactionen auf Oele ergeben nichts Charakteristisches beim Maisöl.

F. W. Semmler und F. Tiemann[5]) haben die Ergebnisse von Untersuchungen über *sauerstoffhaltige Bestandtheile* einiger *ätherischer Oele* mitgetheilt. Der specifische Geruch mancher ätherischer Oele wird nicht allein von ihren Terpenen und den diesen nahestehenden Campherarten bedingt, sondern durch die vorhandenen Alkohole, Ester, Aldehyde und Ketone der aliphatischen Reihe wesentlich beeinflufst. Von solchen Verbindungen hat man bisher in ätherischen Oelen gefunden: das Geraniol, den Aldehyd davon, das Geranial, das Coriandrol, das Linalool,

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 282 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 283. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 504. — [4]) JB. f. 1875, 64. — [5]) Ber. 1892, 1180.

das Citronellon. Das nähere Studium der Constitution dieser Verbindungen ist noch nicht beendet. — Im *Bergamotteöl* wurden nachgewiesen: *Limonen*, *Dipenten*, *Linalool*, *essigsaures Linalool* und *Bergapten*, es scheinen aber noch kleine Mengen anderer Verbindungen darin vorhanden zu sein, welche den Geruch des Oeles mit bedingen. Das *Petitgrainöl* enthält unter anderem *essigsaures Aurantiol* und noch andere sauerstoffhaltige Bestandtheile, welche den Geruch des Rohöles beeinflussen. Das *Lavendelöl* enthält *Limonen*, *Lavendol*, *essigsaures Lavendol* und wenig von einem Sesquiterpen, aufserdem noch andere sauerstoffhaltige Verbindungen, die den Geruch des Oeles gleichfalls bedingen.

Ed. Hirschsohn[1]) hat das Vorkommen von dem *Essigsäureester des Borneols* im *ätherischen Oele* von *Abies Sibirica* und *Abies pectinata* nachgewiesen.

Schimmel u. Co.[2]) theilen Folgendes über *Betelöl* mit: Das Oel ist goldgelb, riecht nach *Betelphenol* und hat das spec. Gewicht (bei 15°) 1,044. Das aus dem Oel abgeschiedene Phenol ist ein einheitlicher Körper, und zwar das von Bertram und Gildemeister[3]) beschriebene *Betelphenol.* Aus den bisherigen Untersuchungen ergiebt sich: Das aus frischen Blättern auf Java destillirte Oel enthält Terpene, Chavicol und Betelphenol. 2. Das Oel aus getrockneten Siamblättern besteht aus Sesquiterpenen und Betelphenol. 3. Oel aus frischen Blättern destillirt, enthielt Terpene, Betelphenol und wenig von einem anderen, noch nicht genau erforschten Phenol. 4. Oel aus frischen Blättern, in Manila destillirt, enthält aufser Betelphenol kein anderes Phenol. Betelphenol ist demnach der charakteristische Bestandtheil der Betelöle verschiedener Herkunft.

G. Sani[4]) hat nachgewiesen, dafs das *ätherische Oel* von *Cochlearia Armoracia Allylsenföl* ist.

E. Merck[5]) hat aus *Eucalyptusöl* das Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2 . H_2O$ erhalten, dasselbe entsteht aus *Rechtspinen*, welches ein Bestandtheil des Oeles ist.

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 31, 595. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 92. — [3]) JB. f. 1889, 2124. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 17. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 391.

Anthoine[1]) erhielt durch Einwirkung von wässeriger Salzsäure auf *Eucalyptusöl* reichlich ein schön krystallisirtes *Dichlorhydrat*, welches, wie das Eucalyptusöl, stark mikrobicid ist.

H. Helbing und F. W. Passmore[2]) haben einen Beitrag zur Kenntniſs des *Eucalyptusöles* geliefert. Sieben Proben dieses Oeles aus Australien, Californien, Spanien und Frankreich enthielten sämmtlich *Eucalyptol*, nur ein französisches Oel enthielt nichts davon. Ein spanisches Oel war reich an Aldehyden und schied einen festen limettinähnlichen Körper ab. Phellandren enthielten die untersuchten Oele nicht. Bei der fractionirten Destillation zeigte es sich, daſs mit dem Siedepunkte die Linksdrehung der Fraction zunimmt oder die Rechtsdrehung abnimmt. Die niederen Fractionen enthalten vermuthlich *Dextropinen*, die höheren linksdrehendes *Limonen* und Polyterpene. An zwei Oelproben wurden quantitative Eucalyptolbestimmungen vorgenommen und davon 40,6 resp. 41,2 Proc. gefunden. Die Forderungen, welche an ein medicinisch zu verwendendes Oel gestellt werden müssen, sind: ein genügender Eucalyptolgehalt und Abwesenheit reizender Körper, insbesondere von aldehydischer Natur.

F. H. Leeds[3]) hat in verschiedenen Proben von *Harzöl* Säurebestimmungen ausgeführt, Er fand den Säuregehalt (Molekulargewicht zu 302 angenommen) von 0,36 bis 27,71 Proc. variirend. Werden die Harzöle mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so resultirt dann beim Titriren in Folge eingetretener Verseifung ein höherer Säuregehalt.

A. J. Zune[4]) empfiehlt zum Nachweise von *Harzölen* im *Terpentinöl* die refractometrische Untersuchung.

F. W. Semmler[5]) hat das *ätherische Oel des Knoblauchs* untersucht und folgende Resultate erhalten: 1. Das Knoblauchöl enthält kein Allylsulfid und kein Sesquiterpen. 2. Es enthält Verbindungen, die sich an die schwefelhaltigen Substanzen der Asa foetida anschlieſsen. 3. Es enthält 6 Proc. einer *Verbindung*

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 978. — [2]) Daselbst, S. 179, 918. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 308. — [4]) Monit. scientif. [4] 6 b, 794. — [5]) Arch. Pharm. 230, 434.

$C_6H_{12}S_2$, 60 Proc. der *Verbindung* $C_6H_{10}S_2$, der Rest besteht aus Verbindungen, welche dieselben Radicale enthalten, aber höhere Schwefelungsstufen sind, $C_6H_{10}S_3$, $C_6H_{10}S_4$. 4. Der Körper $C_6H_{12}S_2$ ist wahrscheinlich ein Disulfid, durch Zinkstaub reducirbar zu $C_6H_{12}S$. 5. $C_6H_{10}S_2$ ist ebenfalls ein Disulfid, welchen Zinkstaub zu $C_6H_{10}S$ reducirt. 6. Sämmtliche höher siedenden Antheile lassen sich zu $C_6H_{10}S$ reduciren. Eine weitere genaue Angabe über die Constitution dieser Verbindungen läfst sich nicht geben, da derartige Verbindungen bisher durchaus unbekannt sind und namentlich Allylsulfid zuerst vollständig untersucht werden mufs. 7. Chemisch reines *Allylsulfid* siedet bei 750 mm von 136 bis 140°, bei 15,5 mm von 36 bis 38°; dasselbe erleidet beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck geringe Zersetzungen.

Derselbe[1]) hat auch das ätherische Oel der *Küchenzwiebel (Allium Cepa)* untersucht; Er fafst die gewonnenen Resultate, wie folgt, zusammen: 1. Das Zwiebelöl enthält weder Allylsulfid noch Terpene. 2. Das Rohöl ist dunkel braungelb, linksdrehend und scheidet in der Kälte Krystalle ab. 3. Hauptbestandtheil des Zwiebelöls ist die *Verbindung* $C_6H_{12}S_2$, welche durch Einwirkung von viel Kalium oder nascirenden Wasserstoff in $C_6H_{14}S_2$ umgewandelt wird. $C_6H_{12}S_2$ ist ein Disulfid, welches durch Reduction mit Zinkstaub in $C_6H_{12}S$ übergeht; bei dessen Oxydation entstehen Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure. 4. Aufser $C_6H_{12}S_2$ findet sich noch ein höheres Sulfid mit den gleichen Radicalen, sodann in der Fraction oberhalb 100° ferner ein Körper in geringer Menge, der vielleicht identisch ist mit einem der höher siedenden schwefelhaltigen Körper des Asa foetida-Oeles. 6. Alle Fractionen des Zwiebelöles geben mit alkoholischem Quecksilberchlorid, Platin- und Goldchlorid weifse resp. goldgelbe Niederschläge.

J. Bertram und H. Walbaum[2]) sind durch eine Untersuchung des *Lavendelöls* und *Bergamottöls* zu folgenden Resultaten gelangt: Der Hauptbestandtheil des französischen Lavendel-

---

[1]) Arch. Pharm. 230, 443. — [2]) J. pr. Chem. [2] 45, 590.

öls ist ein Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, und Ester desselben, vorwiegend der Essigester. Dieser *Lavendelalkohol*, $C_{10}H_{18}O$, addirt 4 Atome Brom, giebt mit Chlorwasserstoff die flüssige *Verbindung* $C_{10}H_{18}Cl_2$ und geht bei der Oxydation mit Chromsäure in *Citral* (Geranial) über. Wasserentziehende Agentien spalten aus dem Alkohol Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}$, ab, unter denen *Terpinen* und *Dipenten* sicher erkannt wurden. Aus diesen Reactionen und dem physikalischen Verhalten geht hervor, dafs der Alkohol des Lavendelöls mit dem *Linalool* identisch ist. — Der *Essigester* des *Linalools* findet sich auch im Bergamottöl und bedingt dessen Geruch.

Ph. Barbier[1]) hat den von Morin[2]) aus dem *ätherischen Oele* von *Licari kanali* abgeschiedenen Körper, $C_{10}H_{18}O$, den Er *Licareol* nennt, näher untersucht; dasselbe liefert ein *Chlorhydrat* von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}Cl_2$, einen *Essigsäureester*, $C_{10}H_{17}O-CO-CH_3$, einen Methylester, einen Aethylester und bei der Oxydation mit Chromsäure ein Keton, das *Licareon* genannt wird. Aus diesen Resultaten wird der Schlufs gezogen, dafs das Licareol ein secundärer Alkohol ist. Bei der Bildung des Essigesters findet Isomerisation statt; durch Verseifung dieses Esters wird nämlich nicht das ursprüngliche Licareol, sondern ein isomerer Alkohol erhalten.

W. Kwasnik[3]) hat das flüchtige Oel der *Lindera sericea (Kuromojiöl)* untersucht und als deren Bestandtheile gefunden: *Rechtslimonen*, *Dipenten*, *Terpineol* und *Carvol*.

Y. Shimoyama und H. Ono[4]) haben in dem ätherischen Oele von *Mosula japonica Thymol* nachgewiesen.

G. Varino[5]) hat in dem *ätherischen Oele* von *Myrtus hispanica Pinen* und *Cineol* nachgewiesen. Die bei 220 bis 240° überdestillirende Fraction wurde mit Kaliumpermanganat oxydirt, die dabei entstehenden Oxydationsproducte sind noch näher zu untersuchen.

G. Andres und A. Andreef[6]) haben das *russische Pfefferminzöl* untersucht. Dasselbe enthält zwischen 158 bis 225°

---

[1]) Compt. rend. **114**, 674. — [2]) JB. f. 1882, 1181. — [3]) Arch. Pharm. **230**, 265. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 618. — [5]) Ann. chim. farm. [4] **15**, 167. — [6]) Ber. 1892, 609.

siedende Substanzen. Der erhebliche Destillationsrückstand giebt beim Destilliren mit Wasserdämpfen ein Oel, das keine oberhalb 225° siedende Bestandtheile enthält. Die Hauptbestandtheile sind *Menthol* und *Menthon*, aufserdem finden sich ungefähr 17 Proc. Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich *Links-Limonen*, wahrscheinlich gewöhnliches *Menthon* und vermuthlich eine kleine Beimischung von *Pinen*. — Durch Reduction des linken Menthoxims mit metallischem Natrium wurde das *Menthylamin* dargestellt. Dasselbe ist eine farblose, stark nach Coniin riechende Flüssigkeit, welche nach links dreht, mit Salzsäure ein in Nadeln krystallisirendes Salz und dann mit Platinchlorid ein krystallisirendes Doppelsalz liefert. — Die Reduction des rechten *Menthoxims*, welche Negoworoff vorgenommen hat, lieferte ein *Menthylamin*, das wahrscheinlich ein Gemenge von dem linken und rechten Menthylamin ist.

C. U. Eckart[1]) veröffentlichte eine Berichtigung, betreffend Seine Arbeit über deutsches und türkisches *Rosenöl*[2]). Es wurde in derselben für das Dipenten die ältere Formel aufgenommen. Man hat anzunehmen, dafs bei der Abspaltung von Wasser aus dem Rhodinol gleichzeitig beide active Modificationen des Limonens entstehen, die sich zu dem racemischen Dipenten vereinigen.

J. Weber[3]) hat das *ätherische Oel* der *Zimmtblätter* und der *Zimmtwurzel* untersucht, sowie die erhaltenen Resultate folgendermafsen zusammengestellt: Die Angaben von Stenhouse[4]) und Schaer[5]) über das Zimmtblätteröl wurden fast vollständig bestätigt, dasselbe enthält somit als Hauptbestandtheil *Eugenol*, ein Terpen und Zimmtaldehyd; Pinen und Cineol scheinen darin nicht enthalten zu sein. Ob aufser dem Eugenol noch eine isomere Verbindung oder ein Ester desselben vorhanden ist, konnte nicht bestimmt erwiesen werden, die von Stenhouse aufgefundene Benzoësäure ferner nicht nachgewiesen werden. — Das als Zimmtwurzelöl bezeichnete Handelsproduct enthält ebenfalls als Hauptbestandtheil Eugenol, ferner *Safrol* und *Benz-*

---

[1]) Ber. 1892, 311. — [2]) JB. f. 1891, 2244. — [3]) Arch. Pharm. 230, 232. — [4]) Ann. Chem. 95, 103. — [5]) Arch. Pharm. 1882, 492.

aldehyd, gegenüber dem Zimmtblätteröl enthält es viel mehr von Terpenen. Sollte sich das Handelsproduct wirklich als Zimmtwurzelöl herausstellen, so würden in der Zimmtpflanze in drei verschiedenen Organen, der Rinde, den Blättern und der Wurzel, drei verschiedene ätherische Oele enthalten sein. Ist dagegen das fragliche Zimmtöl, nach den neuesten Mittheilungen von Schimmel u. Co., als Zimmtblätteröl anzusehen, so mufs dessen Gehalt an Benzaldehyd befremden. Die Gegenwart von Safrol, sowie von gröfseren Terpenmengen könnte auf eine Verfälschung zurückgeführt werden.

E. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen[1]) haben einige Beobachtungen über die *genetischen Beziehungen* zwischen den *Harzen* und *Gerbstoffen* an *Gardenia* und *Spermolepsis* gemacht. Das Harz von drei Gardeniaarten wird durch Eisenchlorid grün, durch essigsaures Uran roth gefärbt, wie ein Gerbstoff, und hat eine Zusammensetzung, welche derjenigen der Chinagerbsäure nahe steht. Das Harz von *Spermolepsis gummifera* ist ähnlich der Moningerbsäure und der Kaffeegerbsäure zusammengesetzt und verhält sich bei vielen Reactionen wie die Gallusgerbsäure. Es bestehen demnach genetische Beziehungen zwischen den Harzen und Gerbstoffen.

M. Bottler[2]) hat eine Untersuchung *afrikanischer Kopale* ausgeführt, welche sich auf deren Fundorte, Abstammung, Beschaffenheit, Verhalten gegen Lösungsmittel und Schmelzen erstreckt.

E. H. Rennie und G. Goyder jun.[3]) haben die *Harze* von *Ficus rubiginosa*[4]) und von *F. macrophylla* untersucht; Sie haben aus denselben eine krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung $C_{34}H_{56}O_2$ abgeschieden, welche bei der Spaltung mit alkoholischer Kalilauge Essigsäure und eine in feinen Nädelchen krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung $C_{32}H_{54}O$ liefert.

---

[1]) Compt. rend. 114, 1291; Chem. Centr. 1892b, 529. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 1, 54. — [3]) Chem. Soc. J. 61, 916. — [4]) Vgl. JB. f. 1860, 416.

O. Oesterle[1]) hat Studien über die *Guttapercha* veröffentlicht, aus denen sich folgende Thatsachen ergeben: 1. Die Guttapercha besteht aus den wohl charakterisirten Körpern *Gutta*, *Alban* und *Fluavil*, aufserdem enthält sie *Guttan*, einen sehr unbeständigen, der Gutta in den physikalischen Eigenschaften ähnlichen Körper. Die rohe Guttapercha des Handels enthält überdies Gerbstoffe, Salze und zuckerähnliche Substanzen. 2. Die *Gutta* ist ein weifser, amorpher Kohlenwasserstoff, $(C_{10}H_{16})_n$, von jedenfalls hohem Molekulargewicht, sie ist nicht so unbeständig wie Guttan, schmilzt bei 53° und bindet Brom unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Durch Luft und Licht wird reine Gutta verändert, sie wird gelb, zerreiblich und theilweise löslich in Alkohol, Kalilauge und Benzol. Bei Abschlufs von Licht und Luft bleibt reine Gutta monatelang unverändert. 3. *Alban* ist nach der Formel $C_{40}H_{64}O_2$ zusammengesetzt, schmilzt bei 195° und liefert bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid ein schwefelhaltiges Oel, bei der Behandlung mit Salpetersäure einen stickstoffhaltigen Körper. Brom wirkt darauf unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein, dabei wurde kein krystallisirter Körper erhalten, die Acetylirung gelang nicht, Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirken nicht ein. Die Destillation mit Zinkstaub liefert flüssige Kohlenwasserstoffe, welche mit Salpetersäure nach Moschus riechende Körper geben. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150° entsteht der Kohlenwasserstoff *Alben*, der noch näher zu untersuchen ist. 4. Das *Fluavil* ist gelb, amorph, nach der Formel $(C_{10}H_{16}O)_n$ zusammengesetzt; es ist nicht glungen, Verbindungen desselben darzustellen. 5. Das Guttan ist der Gutta ähnlich, aber sehr unbeständig. Die abweichenden Angaben der Autoren über Gutta finden vielleicht in einem Guttangehalt derselben ihre Erklärung. 6. Gutta, Alban und Fluavil aus der Guttapercha von *Payena Leerii* unterscheiden sich nicht von denen aus der Handelswaare. 7. Von zwei von Payena Leerii abstammende Guttaperchaproben war eine spröde und enthielt mehr Fluavil als die andere; beide, von Tschirch in Sumatra

[1]) Arch. Pharm. 230, 641.

gesammelt, waren anfangs gleich zähe und elastisch und wurden gleich aufbewahrt, es mufs also in einer Probe nachträgliche Fluavilbildung eingetreten sein. Vielleicht ist die oft angeführte Verfälschung der Guttapercha mit Dammarharz lediglich auf eine nachträgliche Fluavilbildung zurückzuführen. 8. Die Gutta besitzt im Allgemeinen die Eigenschaften der Guttapercha, d. h. Dehnbarkeit, Elasticität und das Vermögen, in der Wärme plastisch zu werden. Alban scheint die guten Eigenschaften der Guttapercha nicht zu beeinträchtigen, wohl aber setzt das Fluavil, wenn es in beträchtlicher Menge vorhanden ist, den Werth der Guttapercha herab. 9. Gegen chemische Agentien sind sämmtliche Bestandtheile der Guttapercha sehr widerstandsfähig, das macht die letztere werthvoll und unentbehrlich, leider wirken Luft und Licht verändernd, und zwar auf das Guttan, wahrscheinlich thun dies auch elektrische Einflüsse.

Thierchemie.

A. Kossel[1]) behandelte die *chemische Zusammensetzung der Zelle.* Die primären Zellbestandtheile, d. h. die wesentlichen, in jeder entwickelungsfähigen Zelle vorhandenen Stoffe sind in vier Gruppen zu theilen: 1. die Eiweifskörper und Nucleïne, 2. die Lecithine, 3. die Cholesterine und 4. die anorganischen Stoffe. Unter den Eiweifskörpern sind vorzüglich zwei phosphorhaltige Proteïde vertreten, das *Vitellin*, vermuthlich im Cytoplasma vorkommend, und das *Nucleïn*, in Verbindung mit Eiweifs dem Zellkern angehörend. Die *Nucleïn-Eiweifs*verbindung liefert bei der peptischen Verdauung einen peptonartigen Körper und unlösliches Nucleïn; dieses wird durch Alkalien in Eiweifs und *Nucleïnsäure* gespalten, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aufser zwei noch nicht näher bekannten Körpern Phosphorsäure und die Nucleinbasen, Guanin, Adenin u. s. w. liefert. Vitellin und *Caseïn* werden durch Pepsinsalzsäure in Eiweifs und Paranucleïn gespalten.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 472.

J. Rosenthal[1]) hat Seine[2]) *calorimetrischen Untersuchungen* an Säugethieren fortgesetzt.

A. Gautier und L. Landi[3]) haben Sich mit der Frage beschäftigt, ob bei dem plötzlichen Tode eines gesunden Thieres die einzelnen Organe und Gewebe desselben auch sofort ihre Functionen einstellen, oder ob jede Zelle noch durch eine Art *Residualleben* oder *fermentatives Leben* nach Art der Mikrobien fortvegetirt, indem das aërobe Leben in ein anaërobes übergeht. Mehrere bekannte Thatsachen sprechen für ein solches Fortleben der Zelle, es sollte nun auch auf chemischem Wege dafür der Beweis erbracht werden und die Art des Functionirens der Zellen *post mortem* ermittelt werden. Für die zu diesem Zwecke unternommenen Versuche wurde zunächst der Muskel gewählt. Frisches Ochsenfleisch wurde in dünne Streifen geschnitten und diese zur Erzielung möglichster Gleichförmigkeit gemengt, dann wurde das Ganze in 3 Thle. getheilt. Der erste Theil wurde sofort analysirt, der zweite und dritte Theil nunmehr in 0,5 procentige Blausäure getaucht, um die oberflächlich anhaftenden Mikrobien zu tödten und sodann in je einem geeigneten Gefäfse, das luftleer gemacht wurde, 35 resp. 93 Tage lang aufbewahrt. Nach dem Oeffnen desselben zeigte sich nicht der geringste Fäulnifsgeruch und der Inhalt erwies sich frei von Bacterien. Die beiden Proben kamen nunmehr gleichfalls sofort, ebenso wie das frische Fleisch, zur Analyse, dazu diente eine besondere, für den vorliegenden Zweck ausgearbeitete Methode, nach der folgende Bestimmungen ausgeführt wurden: Wasser, Trockenrückstand, Fett, lösliche und unlösliche Eiweifskörper, Collagen, peptonisirbare Substanzen, Glycogen, Glycose, Harnstoff, freie und gebundene Milchsäure, unbestimmte Extractivstoffe, Basen, lösliche und unlösliche Mineralsalze, Ammoniak, Gase, Gesammtacidität. Die Resultate sind übersichtlich in einer Tabelle zusammengestellt, und wird über dieselben Folgendes bemerkt: a) Acidität. Frisches Fleisch bleibt, im Eis aufbewahrt, mehrere Stunden neutral oder

[1]) Berl. Akad. Ber. 22, 363. — [2]) JB. f. 1889, 2146. — [3]) Compt. rend. 114, 1048, 1154, 1312, 1449.

schwach alkalisch, nach dem Aufbewahren bei 2 bis 25° wurde es sauer, die Acidität stieg mit der Zunahme der Temperatur, ohne dafs Milchsäurebildung eintrat, sie rührt her von flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure, Essigsäure), bedingt durch die Zersetzung von Lecithin, Protagon, ferner von Peptonen und Nucleïnen, die ja beide sauer sind. b) Wasser. Der Wassergehalt scheint sich beim Aufbewahren des Fleisches nicht zu ändern, während bei der Fäulnifs von den Eiweifskörpern Wasser zur Spaltung aufgenommen wird. c) *Eiweifskörper*. Die löslichen Eiweifskörper nehmen beim Aufbewahren ab, und zwar durch Peptonisation und die Bildung eines Eiweifskörpers, der alle Eigenschaften des Caseïns besitzt, neben etwas Nucleoalbumin. Die unlöslichen Eiweifskörper bleiben unverändert, auch das Collagen verhält sich so. d) *Leucomaïne*. Die basischen Substanzen nehmen beim Aufbewahren des Fleisches zu, sie bilden sich aus den Eiweifskörpern; es sind ferner dieselben, die während des Lebens entstehen, und zwar bei gehemmter Oxydation in gröfserer Menge. e) Gelatinirbare Stoffe, *Peptone*, Extractivstoffe. Die Menge dieser Substanzen erfährt keine wesentliche Aenderung. f) Fette und andere in Aether lösliche Stoffe. Diese Substanzen zeigen eine geringe Abnahme. g) *Glycogen*, *Glycose*. Diese verschwinden allmählich vollkommen und gehen in Alkohol und Kohlensäure über. h) Ammoniak, Harnstoff. Weder Harnstoff noch auch Ammoniak entstehen in irgend nennenswerther Menge in dem aufbewahrten Fleische, es ist dies ein richtiger Unterschied zwischen der anaëroben Fermentation und der Bacterienwirkung. i) Gase. Im aufbewahrten Fleische sind Kohlensäure, Stickstoff und Wasserstoff enthalten, der letztere kann von der Zersetzung einer Verbindung herrühren, die leicht Wasserstoff abspaltet, eventuell von einer Buttersäuregährung. — Den Schlufs der Abhandlung bilden Versuche über die *physiologische Wirkung* der aus dem Fleische abgeschiedenen Basen.

J. Kumberg[1]) fand, dafs bei gesunden Menschen die *Eisenausscheidung* im Harn durch innerliche Darreichung von *kohlen-*

[1]) Chem. Centr. 1892a, 38.

saurem und *citronensaurem Eisen* nicht gesteigert wird, wahrscheinlich findet eine Resorption dieser Präparate nicht statt. Ein gleiches Resultat wurde nach Einreibung von citronensaurem Eisen in Salbenform constatirt.

Chr. Busch[1]) hat die *Resorbirbarkeit* einiger *organischer Eisenverbindungen* untersucht, die Versuche haben sich auf Hämatogen in Form von Eidotter, frisches Hämatin, *altes Hämatin*, krystallinisches *Hämoglobin* und *Pyrogallol*-Hämoglobin erstreckt.

G. Bunge[2]) hat weitere Untersuchungen[3]) über die *Aufnahme des Eisens* in den Organismus des *Säuglings* ausgeführt. Der geringe Eisengehalt der Milch reicht zum Aufbau der eisenhaltigen Gewebe und Organe nicht aus, dazu mufs der Eisenvorrath herhalten, den der Säugling bei der Geburt mitbekommt, und der gerade in dem Momente erschöpft ist, wo er von der Milchnahrung zur eisenreichen Nahrung übergeht. Kaninchen nähren sich während der ersten zwei Wochen ausschliefslich von der Muttermilch, in der dritten Woche nehmen sie neben derselben auch Vegetabilien, in der vierten jedoch findet man im Magen schon vorherrschend Vegetabilien. In dieser Zeit ist, wie die Eisenbestimmungen lehren, der Eisenvorrath verbraucht und der relative Eisengehalt des Körpers auf dem Minimum angelangt; durch die eisenreichen Vegetabilien steigt auch der Gehalt hieran im Körper wieder. Die Meerschweinchen fressen schon am ersten Tage Vegetabilien, sie haben bei der Geburt nur einen geringen Eisenvorrath aufgespeichert. Würde man die Kaninchen nach Ablauf der Säuglingsperiode nur mit Milch ernähren, so müfsten sie anämisch werden. Wenn man anämischen, schwachen Kindern Milch verordnet, so mufs auch für genügende Eisenzufuhr gesorgt werden. Man könnte annehmen, dafs der Eisenvorrath des neugeborenen Kaninchens noch eine andere Bedeutung habe, als die geringe Eisenmenge der Milch zu ergänzen, dann wäre aber zu erwarten, dafs in der embryonalen Entwickelung des Meerschweinchens ein Stadium einträte, wo der Eisenvorrath das

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 176. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 173; 17, 63. — [3]) JB. f. 1889, 2185.

Maximum erreicht. Der directe Versuch hat jedoch gezeigt, dafs dies nicht der Fall ist.

Hanriot[1]) ist durch Untersuchungen am Menschen über die *Assimilation der Kohlenhydrate* zu dem Schlusse gekommen, dafs die in den Organismus eingeführte *Glycose* nicht einfach verbrennt oder in Glycogen umgewandelt wird, sondern dafs sie quantitativ in Fett übergeht, wobei Kohlensäure entsteht.

A. Gautier[2]) bemerkte, dafs Er schon früher theoretisch zu dem Resultate gelangt sei, welches Hanriot (oben) durch Seine Versuche bewiesen habe.

P. Albertoni[3]) hat Seine[4]) Studien über das *Verhalten des Zuckers* im Organismus fortgesetzt. Er behandelt nun die Umstände, welche auf die Absorption desselben durch den Organismus von Einflufs sind, insbesondere die Menge und Verdünnung des Blutes und die Temperatur.

Morat und Dufourt[5]) besprachen den *Verbrauch des Zuckers durch die Muskeln.* Der Zuckerverbrauch des thätigen Muskels ist bis zum Sechsfachen gröfser als der des ruhenden; auch in der auf die Thätigkeit folgenden Ruheperiode ist der Verbrauch zwei bis fünf Mal gröfser als in der der Arbeit vorausgehenden Ruheperiode, am gröfsten ist er, wenn die Thätigkeit bis zur Ermüdung geführt hat. Höchst wahrscheinlich soll der grofse Zuckerverbrauch den durch die vorausgegangene Arbeit verminderten resp. erschöpften Glycogenvorrath der Muskeln wieder herstellen.

N. P. Krawkow[6]) hat Untersuchungen angestellt über die Urquellen von Zucker bei der *Zuckerharnruhr.* Beim Diabetes werden Kohlenhydrate von fast allen Organen erheblich producirt, am wenigsten von der Leber. Als Urquelle des Zuckers dient das in Folge der Zelldegeneration auftretende Organ*glycogen*, man kann eine constante Mengenbeziehung zwischen Glycogen und Zucker beobachten. Die Vertheilung des Glycogens in den

---

[1]) Compt. rend. 114, 371. — [2]) Daselbst, S. 374. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 16, 65. — [4]) JB. f. 1891, 2330. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 798. — [6]) Daselbst.

Organen des Diabetikers weicht stark von der Norm ab. Das Glycogenvorkommen beim Diabetes darf in keinen Zusammenhang mit Entzündungsvorgängen gebracht werden. Das Knorpelgewebe der Diabetiker erleidet starke Aenderungen bezüglich der Entwickelung der Kohlenhydrate. Die erhöhte Zuckerproduction ist durch die erhöhte Glycogenproduction und durch die beschränkte synthetische Kraft des Organismus zu erklären, der das auftretende Glycogen nicht mehr benutzen kann. Die Theorie der Kohlenhydratatrophie erklärt am besten die Erscheinungen beim Diabetes.

F. Voit[1]) hat nachgewiesen, dafs der mit der Nahrung gereichte *Milchzucker* beim *Diabetiker* zum Theil als Traubenzucker im Harn wieder erscheint. Wahrscheinlich vermag der Organismus des Diabetikers Milchzucker zu verbrennen.

C. Voit[2]) hat die Resultate von Untersuchungen über *Glycogenbildung* nach Aufnahme verschiedener Zuckerarten mitgetheilt; die Untersuchungen wurden von J. G. Otto, A. C. Abbot, Graham-Lusk und F. Voit ausgeführt. Bei Traubenzuckerfütterung fand sehr starke Glycogenansammlung in der Leber statt, ähnlich bei Lävulose und Maltose, weniger bei Rohrzucker; Galactose und Milchzucker bedingen nur geringe Glycogenansammlung, die auch aus dem Eiweifszerfall hervorgehen oder eine Folge der sparenden Wirkung sein kann. Von den Zuckerarten geht im Darm nur *Rohrzucker* und wahrscheinlich *Maltose* in Traubenzucker über. *Lävulose*, *Milchzucker* und wahrscheinlich auch *Galactose* werden unverändert resorbirt. Demnach kann nicht behauptet werden, dafs nur aus dem in die Säfte übergegangenen Traubenzucker Glycogen entsteht. Die Glycogenanhäufung in der Leber ist nach subcutaner Einverleibung des Zuckers nicht so grofs als nach Aufnahme in den Magen. Nur bei Lävulose trat reichliche Glycogenbildung ein, die Leberzellen vermögen vielleicht Lävulose in Dextrose oder direct in Dextroseanhydrid umzuwandeln. Das Glycogen ist im thierischen Organismus ein transitorischer Reservestoff, wie die Stärke in der

[1]) Chem. Centr. 1892a, 863. — [2]) Daselbst, S. 862.

Pflanze. Es ist daher die Ueberführung des Zuckers in Glycogen und die Aufspeicherung des letzteren eine sehr wichtige Einrichtung des Organismus.

T. Araki[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die Bildung von *Milchsäure* und *Glycose* im Organismus bei *Sauerstoffmangel* fortgesetzt. Abkühlung des Körpers der Versuchsthiere, Kaninchen und Hunde, erzeugte Sauerstoffmangel, in Folge dessen wurde im Harn Milchsäure und Glycose gefunden. Subcutane Injection von *Veratrin* erzeugte bei Fröschen Ausscheidung von Glycose und Milchsäure im Harn.

F. A. Meyerhold[3]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *sauren Reaction des Muskels* geliefert. Der lebende, ruhende Muskel scheint eine geringe Menge Milchsäure resp. sauer reagirender Substanzen zu enthalten; in indifferenten Flüssigkeiten bildet der Muskel Säure, wenn die Fäulnifs durch Kälte verhindert wird; viel weniger Säure entsteht, wenn man fäulnifswidrige Lösungen anwendet. Temperaturerhöhung beschleunigt, Abkühlung verlangsamt die Säurebildung, Siedehitze unterbricht den Procefs für kurze Zeit, hebt ihn aber nicht auf. Die ermittelten Säurewerthe sprechen gegen die Annahme, das Glycogen sei die Quelle der Muskelsäure, jedenfalls ist es nicht als einzige Muttersubstanz der *Fleischmilchsäure* im Muskel anzusehen.

A. Kossel und Fr. Freytag[4]) haben einige *Bestandtheile* des *Nervenmarks* und ihre Verbreitung in den Geweben des Thierkörpers untersucht. Die *Protagone* verschiedener Darstellungen zeigten bei der Analyse merkliche Abweichungen, woraus geschlossen wird, dafs aufser dem von Gamgee und Blankenhorn[5]) analysirten Protagon noch eine Gruppe von Stoffen existirt, die auch als Protagone bezeichnet werden müssen, da sie dem ersteren in Zusammensetzung und Eigenschaften ähnlich sind. Als Kennzeichen der Protagone werden betrachtet: 1. Sie enthalten C, H, N, O, P, zum Theil auch S. 2. Sie liefern bei

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 453. — [2]) JB. f. 1891, 2262. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 835. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 431; Ber. (Ausz.) 1892, 472. — [5]) JB. f. 1879, 971.

der Oxydation mit Salpetersäure höhere Fettsäuren. 3. Unter der Einwirkung siedender Schwefelsäure oder Salzsäure liefern sie reducirende Kohlenhydrate. 4. Aus allen Protagonen entstehen durch gelinde Einwirkung von Alkalien die *Cerebroside*, die bei weiterer Spaltung in Ammoniak, Galactose und einen dritten Atomcomplex zerfallen, der bei der Oxydation höhere Fettsäuren liefert. Das *Jecorin* kann man nicht sicher den Protagonen zuzählen, da aus demselben bis jetzt Cerebroside nicht erhalten wurden. Das aus Rindsgehirn dargestellte Protagon ergab bei mehreren vorgenommenen Elementaranalysen folgende Mittelwerthe:

C	H	N	P	S	O
66,25	11,13	3,25	0,97	0,51	17,85 Proc.

Sowohl das *Cerebrin* wie das *Kerasin* sind als Zersetzungsproducte des Protagons zu betrachten. Ein Versuch, das Molekulargewicht des Kerasins mit Hülfe der Siedemethode zu bestimmen, ergab als Resultat, dafs ein Multiplum der möglichen Formeln mit 2 Atomen Stickstoff auszuschliefsen ist. Von Derivaten des Cerebrins und Kerasins wurden dargestellt: die Baryumverbindung, eine Benzoylverbindung, eine Nitrobenzoylverbindung und Bromverbindungen. Bei der Zersetzung des Cerebrins und Kerasins durch Salpetersäure entsteht Stearinsäure; aus dem Cerebrin werden für je 2 Atome Stickstoff 3 Mol. Stearinsäure gebildet. Vorläufig müssen mit dem Namen Protagon alle jene phosphorhaltigen Körper bezeichnet werden, die unter Bildung von Cerebrosiden zerlegt werden können; Cerebroside sind stickstoffhaltige, phosphorfreie Verbindungen, die durch verdünnte Säuren unter Bildung eines reducirenden Kohlenhydrates gespalten werden und bei der Oxydation eine höhere Fettsäure liefern. Die Cerebroside finden sich in allen markhaltigen Nervenfasern. Aus dem Gehirn eines Störs wurde ein Cerebrosid, wahrscheinlich Cerebrin, gewonnen. Aus dem Eiter wurden zwei Cerebroside abgeschieden, welche *Pyosin* und *Pyogenin* genannt werden. Wenn die Cerebroside auch durch Fäulnifs und verwandte Processe Umwandlungen erleiden, so bleibt doch ihr eigenthümliches Gefüge erhalten. In dem Adipocire, in der Schädelhöhle einer

10 Jahre gelegenen Leiche, wurde noch ein Cerebrosid gefunden. Im Gewebe der Milz liefs sich von Hoppe-Seyler ein Cerebrosid auffinden, auch aus den Spermatozoën des Störs wurde eine sehr geringe Menge eines Cerebrosids gewonnen, das sich wie Cerebrin verhielt; damit ist bewiesen, dafs die Cerebroside unabhängig vom Nervenmark vorkommen und höcht wahrscheinlich aus dem Cytoplasma, nicht aus dem Zellkern hervorgehen.

O. Schmiedeberg[1]) hat eine Untersuchung über die *chemische Zusammensetzung des Knorpels* durchgeführt. Als Untersuchungsmaterial diente die Nasenscheidewand des Schweins. Der mit Wasser gewaschene Knorpel wurde mit Pepsinsalzsäure verdaut; die zurückbleibende, in Wasser unlösliche Substanz ist im Wesentlichen eine Verbindung der *Chondroïtinschwefelsäure* mit Leimpepton, das *Peptochondrin*; bei unvollständiger Verdauung findet man daneben eine Verbindung von Glutin mit dieser Säure, das *Glutinchondrin*, welches der wesentliche Bestandtheil des *Chondrins* der Autoren ist. Aus einer Lösung der beiden Substanzen in Salzsäure fällt Alkohol zuerst Glutinchondrin, dann Peptochondrin aus. Letzteres löst sich in Alkalien und giebt auf Zusatz von überschüssiger Kalilauge einen Niederschlag von stark basischem, chondroïtinschwefelsaurem Kalium; Neutralisation mit Salzsäure liefert das neutrale Salz. Die *Chondroïtinschwefelsäure* besitzt die Formel $C_{18}H_{27}NSO_{17}$; durch Säuren wird sie leicht zerlegt in Schwefelsäure und *Chondroïtin*, $C_{18}H_{27}NO_{14}$. Dieses ist eine einbasische Säure; es liefert beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren *Chondrosin*, $C_{12}H_{21}NO_{11}$, welches sich mit Säuren, sowie mit Basen verbindet und Kupferoxyd in der Wärme reducirt. Heifse Barytlösung zersetzt das Chondrosin in *Glycuronsäure* und drei weitere stickstofffreie Säuren; die erste, $C_6H_{10}O_7$, ist *isomer* mit *Glycuronsäure*, aber zweibasisch, die zweite, $C_5H_8O_7$, ist vielleicht *Trioxyglutarsäure*, die dritte, $C_4H_8O_5$, wird als *Chondronsäure* bezeichnet. Die beiden ersten wurden auch beim Kochen von Glycuronsäure mit Barythydrat erhalten, die Chondronsäure bei gleicher Be-

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 472.

handlung aus Glycosamin. *Chondrosin* spaltet sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Chondrosin}}{C_{12}H_{21}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glycuronsäure}}{C_6H_{10}O_7} + \underset{\text{Glycosamin}}{C_6H_{13}NO_5}$$

Das Chondrosin hat demnach folgende Constitution:

$$CH_2(OH)\text{-}[CH(OH)]_3\text{-}\underset{\substack{|\\ CHO}}{CH}\text{-}N{=}CH\text{-}[CH(OH)]_4\text{-}COOH.$$

Das *Chondroïtin* ist eine Acetyl - Acetessigsäureverbindung des Chondrosins.

A. Carnot[1]) hat Analysen von frischen und von fossilen *Knochen* ausgeführt, sowie insbesondere auch den *Fluorgehalt* derselben bestimmt; in allen untersuchten Knochen war Fluor enthalten, in den fossilen weit mehr als in den frischen. Vielleicht wird es möglich sein, den Fluorgehalt fossiler Knochen zu deren Altersbestimmung heranzuziehen.

J. Brandel und N. Tappeiner[2]) haben Untersuchungen über die *Ablagerung von Fluorverbindungen* im Organismus nach Fütterung von Fluornatrium ausgeführt. In der Nahrung enthaltene Fluoride werden im Körper in bedeutender Menge abgelagert, ein grofser Theil davon findet sich später in den Knochen, wahrscheinlich als Flufsspath. Im Harn und Koth der ersten drei Wochen der Fütterung wurde kein Fluor gefunden, mit steigender Anhäufung desselben im Körper und mit dem Anwachsen der Gaben setzt auch die Ausscheidung ein und nimmt allmählich zu. Die Asche der Knorpel und Knochen enthielten 3,69 Proc. Fluor; die Zahnkrone ist ärmer an Fluor als die Zahnwurzel. Das Blut enthielt 0,12 Proc., die Muskeln 0,13 Proc., die Leber 0,59 Proc., die Haut 0,33 Proc., das Skelett 5,19 Proc., die Zähne 1 Proc. Fluornatrium.

G. Bunge[3]) hat schon früher vermuthet, dafs im Organismus weiblicher Säugethiere bereits vor der Conception ein Eisenvorrath aufgespeichert wird, um später der Frucht als Nahrung

---

[1]) Compt. rend. 114, 1189; 115, 248. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 537. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 78.

zu dienen. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, mufste der Eisengehalt verschiedener Organe männlicher und weiblicher Individuen in verschiedenen Entwickelungsstadien verglichen werden. Es wurde zunächst der *Eisengehalt der Leber* in Betracht gezogen, und zwar hierfür das Eisen in der vollständig entbluteten Leber bestimmt. Die procentischen Eisenzahlen für die blutfreien Lebern sind nicht gut unter einander vergleichbar, wegen der verschiedenen Mengen der vom Entbluten zurückgebliebenen Kochsalzlösung; es sind daher die Eisenmengen der blutfreien Lebern auf 10 kg Körpergewicht berechnet. Es wurden für 10 kg Körpergewicht Milligramme Eisen in der blutfreien Leber gefunden: Bei drei Katern: 2,4, 3,4, 6,9; bei fünf Katzen: 8,5, 18,0, 13,8, 80,1, 11,3; bei einem Hunde 16; bei einer Hündin 18,5. Auffallend ist der grofse Eisengehalt (80,1 mg) der Leber einer nahezu ausgewachsenen Katze; es scheint, dafs hier beim Uebergang aus einem Entwickelungsstadium in das andere Eisen in der Leber aufgespeichert wurde in einer Menge, die vielleicht nicht vollständig aus der Nahrung entnommen werden konnte, sondern vielmehr zum Theil aus dem Blute stammt. Es sind gewifs noch viele Bestimmungen nöthig, um die Abhängigkeit des Eisengehaltes der Leber vom Entwickelungsstadium und von der Geschlechtsfunction festzustellen.

Ueber die *Chemie der Leber* hat A. P. Luff[1]) einen Vortrag gehalten und veröffentlicht; derselbe enthält nichts wesentlich Neues.

J. Seegen[2]) entgegnete auf die Kritik von Pflüger[3]) betreffend Seine Untersuchungen über *Zuckerbildung in der Leber*[4]). Pflüger hatte Bedenken erhoben gegen die Zuckerbildung in der Leber als normale Function, Er stützt sich dabei besonders auf Pavy's Sträubungstheorie, nach der die Zuckerbildung bei eingreifend operirten Thieren nur eine Reaction gegen den Eingriff ist. Seegen widerlegt diese Einwände mit den Ergebnissen

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 884. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 84. — [3]) Daselbst 1892a, 37. — [4]) JB. f. 1888, 2403.

Seiner älteren Versuche und entkräftet die gegen Seine Versuchsanordnung erhobenen Bedenken. Er nimmt an, dafs die *Eiweifskörper* der Nahrung in der Leber vollständig umgesetzt werden, der Stickstoff erscheint als Harnstoff, der Kohlenstoff als Zucker und dieser ist das Brennmaterial, welches die gesammte Arbeitsleistung des Körpers ermöglicht.

E. Pflüger[1]) unterzog die Ergebnisse der 27 Versuchsreihen von Pettenkofer und Voit[2]), betreffend die *Fütterung mit Kohlenhydraten und Fleisch*, oder auch mit Kohlenhydraten allein, einer Kritik, aus welcher Er den Schlufs zog, dafs die Lehren von Pettenkofer und Voit auf Irrthümern beruhen.

Derselbe[3]) hat ein neues Grundgesetz der Ernährung aufgestellt und die *Quelle der Muskelkraft* bezeichnet. Giebt man einem im Stoffwechselgleichgewicht befindlichen Hunde eine das Bedürfnifs überschreitende Zulage von Fett und Stärke, so wird dadurch der Stoffwechsel nicht gesteigert; giebt man aber einem, nur mit magerstem Fleische ernährten, im Stoffwechselgleichgewicht befindlichen Hunde eine das Bedürfnifs übersteigende Zulage von Fleisch, so wächst der Stoffwechsel fast proportional der Zulage weit über das Bedürfnifs hinaus; nur ein kleiner Theil der Zulage wird gespart und vermehrt das Körpergewicht; hieraus folgt: Weder *Fett* noch *Kohlenhydrat*, wohl aber *Eiweifs* vermag den Stoffwechsel weit über das Bedürfnifs zu steigern. Der tiefere Sinn dieser scheinbar gegen die Sparsamkeit sündigenden Einrichtung liegt wohl darin, dafs die gesteigerte Eiweifszersetzung mit gesteigerter Leistungsfähigkeit verknüpft ist, welche im Kampfe um das Dasein den Sieg verbürgt.

Demuth[4]) hat Seine Beobachtungen über die bei der *Ernährung des Menschen nöthige Eiweifsmenge*, welche sich auf mehr als 12 Jahre und auf Menschen aus den verschiedensten Berufsclassen erstrecken, mitgetheilt. Als Hauptergebnifs wird angeführt, dafs jede Nahrung, die weniger als 90 g Eiweifs ent-

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 90. — [2]) JB. f. 1867, 781. — [3]) Chem. Centr. 1892 a, 176. — [4]) Daselbst 1892 b, 1078.

hält, auch wenn sie mehr als genügenden Calorienwerth hat, nicht geeignet ist, auf die Dauer Wohlbefinden und Leistungsfähigkeit eines erwachsenen Menschen mit dem Durchschnittsgewicht von 70 kg und bei mittlerer Arbeitsleistung zu erhalten. Eine scharfe Grenze, unter welche die Eiweifsmenge nicht sinken darf, kann auch durch Beobachtung in der Praxis nicht gebracht werden. 90 g Nahrungseiweifs entsprechen 75 g Resorptionseiweifs. Bei diesem Minimalquantum wird mindestens eine mittlere Resorptionsgröfse vorausgesetzt, die Nahrung mufs also gemischt sein, die Vegetabilien dürfen nicht zu sehr vorherrschen. Der Inhalt der Arbeit wird von Demuth in vier Sätze zusammengefafst: 1. Es ist nachgewiesen, dafs eine geringe Eiweifsmenge, die bis zu 39 g herabgehen kann, den Körper des Erwachsenen kurze Zeit auf seinem Eiweifsbestande zu erhalten vermag. 2. Mancherlei, theils physiologisch begründete, theils auf praktische Erfahrung gestützte Erwägungen sprechen dafür, dafs das Eiweifs nicht nur den Körper im Stickstoffgleichgewicht zu erhalten hat, es scheint vielmehr die Zufuhr und der Zerfall einer über das zur Herstellung des Stickstoffgleichgewichts absolut nothwendige Minimum hinausgehende Eiweifsmenge für rege Blutbildung, erleichterte Herzthätigkeit, rege Functionirung der Muskeln, kurz zur vollen Entfaltung der Energie des Körpers und seiner Organe nicht entbehrlich zu sein. 3. Wenn man die Erfahrungen in der Praxis für die Bestimmung der geringsten Eiweifsmenge verwerthen darf, bei welcher Gesundheit und Leistungsfähigkeit auf die Dauer erhalten bleiben, so sprechen sie dafür, dafs beim erwachsenen, arbeitenden Menschen das Nahrungseiweifs nicht unter 1,3 g pro Kilogramm Körpergewicht, das Resorptionseiweifs nicht unter 1,1 g pro Kilogramm Körpergewicht sinken darf. 4. Aus praktischen Gründen und vom Standpunkte der Hygiene ist es wünschenswerth, dafs im Allgemeinen und insbesondere bei Bestimmungen eines gemeinsamen Kostmafses für eine gröfsere Zahl von Personen über die genannte Eiweifsmenge von 1,3 resp. 1,1 g pro Kilogramm Körpergewicht hinausgegangen werde.

L. Breisacher[1]) hat zur Ermittelung des *Eiweifsbedarfes* an Sich selbst einen Versuch von 33 tägiger Dauer angestellt; das erhaltene Resultat stimmt mit dem von Kumagawa[2]) überein. Es liegt demnach kein Grund vor, daran zu zweifeln, dafs die von Breisacher als ausreichend gefundene Eiweifsmenge, nämlich 51,44 g resorbirtes Eiweifs, auf die Dauer völlig genügen sollte, wenn man nur gleichzeitig für die Zufuhr einer genügenden Anzahl von Calorien sorgt und die Nahrung so wählt, dafs ihr keine Uebelstände anhaften.

C. v. Noorden[3]) hat Versuche über die *Ernährung* des *kranken Menschen* mit *Albumosepepton* durchführen lassen; dieselben ergaben, dafs das Albumosegemisch, wie es in dem Denaeyer'schen Fleischpepton vorliegt, in einer dem Bedürfnifs der Krankendiät vollauf genügenden Weise die Fleischnahrung ersetzen kann, und zwar auch neben höchst kärglicher Eiweifsnahrung.

M. Hanriot[4]) ist der Ansicht, dafs beim *Diabetes* der Organismus die *Kohlenhydrate* nicht in Fett umzuwandeln vermag, es genügt daher nicht, den Zuckergehalt des Harns zu bestimmen, um den Zustand eines Diabetikers beurtheilen zu können, man mufs vielmehr den respiratorischen Quotienten vor und nach der Mahlzeit ermitteln; da dies aber schwierig ist, so wird empfohlen, die Gröfse der *Athmung* zu bestimmen, die ja mit dem Gehalt der ausgeathmeten Luft an Kohlensäure wächst.

F. Hirschfeld[5]) hat den *Einflufs erhöhter Muskelthätigkeit auf den Eiweifsstoffwechsel des Menschen* untersucht; Er wies nach, dafs bei starker Muskelthätigkeit ein vermehrter Eiweifsansatz nicht stattfindet, sobald die Menge der Nahrung dem Bedarfe genügt, gleichgültig, ob dieselbe viel oder wenig Eiweifs enthält.

E. Pflüger[6]) besprach die *Entstehung von Fett aus Eiweifs im Thierkörper*. Er hält dieselbe für nicht bewiesen, und zwar

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 173. — [2]) JB. f. 1889, 2141. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 365. — [4]) Compt. rend. 114, 432. — [5]) Ber. (Ausz.) 1892, 340. — [6]) Chem. Centr. 1892a, 175.

auch nicht durch die berühmten Versuche von Pettenkofer und Voit[1]). Die fettige Entartung sei einer der schwächsten Gründe für die Entstehung von Fett aus Eiweiſs, denn wenn auch das Fett der entarteten Organe wirklich in diesen entstanden und nicht zugeführt ist, so sind doch überall in den Zellen Kohlenhydrate und deren Abkömmlige enthalten, von denen man sicher weiſs, daſs sie in Fett übergeführt werden können. Bei der Erzeugung des Leichenwachses sind Pilze betheiligt, auch bei der Reifung des Käses handelt es sich um die Arbeit von Pilzen.

C. von Noorden[2]) hat zur Lösung der Frage, ob der *Alkohol ein Sparmittel für Eiweiſs* sei, Versuche angestellt; dieselben haben ergeben, daſs die Calorien des Alkohols bei eiweiſsreicher Kost gut, bei eiweiſsarmer dagegen schlecht verwerthet werden.

K. Miura[3]) hat Untersuchungen über die *Bedeutung des Alkohols als Eiweiſssparer* in der Ernährung des gesunden Menschen angestellt; dieselben führten zu dem Resultate, daſs bei eiweiſsarmer und eiweiſsreicher Kost mäſsige Mengen Alkohol in gleicher Weise ungeeignet wären, den eiweiſssparenden Effect von Kohlenhydraten zu ersetzen. Die Eiweiſssparung ist keine primäre Wirkung des Alkohols, Miura ist sogar geneigt, dem Alkohol als primäre Wirkung eine Schädigung des Eiweiſsbestandes zuzuschreiben, hierfür spricht die Nachwirkung des Alkohols auf die Eiweiſszersetzung. Derselbe wirkte bei den Versuchen wie ein schwaches Protoplasmagift. Die Frage nach der Bedeutung des Alkohols als Heilmittel wird durch die Versuche nicht berührt.

Uffelmann[4]) hat einen Aufsatz über *Sparstoffe* und deren Verwendung in der Kost der Gesunden und Kranken veröffentlicht, es werden darin hauptsächlich Leimstoffe, Neutralfette, Fettsäuren, Glycerin, Kohlenhydrate, Pectinstoffe, die organischen Säuren und deren Salze, sowie der Alkohol behandelt.

---

[1]) JB. f. 1867, 781. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 322. — [3]) Daselbst, S. 566. — [4]) Daselbst 1892b, 1024.

Hauser[1]) hat vergleichende Versuche über die *therapeutischen Leistungen der Fette* angestellt. Dieselben erstreckten sich auf *Lipanin*, *Dampfthran*, Berger *Leberthran*, *Olivenöl* und eine nach Art der Lipaninbereitung aus Oelsäure und Cacaobutter hergestellte Mischung.

D. Dubelir[2]) hat Versuche über den Einfluſs des Wassers und des Kochsalzes auf die *Stickstoffausgabe* vom *Thierkörper* angestellt. Wasseraufnahme bewirkte beim Versuchsthiere entweder keine oder nur eine geringfügige Veränderung in der *Eiweiſs*zersetzung. Kochsalzaufnahme bewirkt geringe Abnahme der Stickstoffausscheidung bei Steigerung der Harnmenge. Da aber andere Salze diese Ausscheidung etwas erhöhen, so darf man dies auch gewöhnlich für das Kochsalz annehmen. Es ist möglich, daſs bei gröſseren Kochsalzgaben durch Herabsetzung der Zersetzungsfähigkeit der Zellen weniger Eiweiſs zersetzt wird und bei kleinen Gaben die vermehrte Wasseraufnahme vorwiegt, welche die Stickstoffausscheidung steigert.

L. Graffenberg[3]) hat Versuche über die Veränderungen angestellt, welche der *Abschluſs des Lichtes* in der chemischen Zusammensetzung des *thierischen Organismus* und dessen Stickstoffumsatz hervorruft. Erhöhung des respiratorischen Stoffwechsels unter Lichteinfluſs ist nicht mit Erhöhung des Gesammtstoffwechsels verbunden. Bei im Hellen und bei im Dunkeln lebenden Thieren ist der Stickstoffumsatz gleich, desgleichen sind es die Verdauungscoëfficienten bis auf geringe Abweichungen in der Ausnutzung des Fettes. Bei nicht zu langer Einwirkung der Dunkelheit erfolgt Zunahme des Körpergewichtes (Fettansatz) in Folge der Verminderung des Kohlenstoffumsatzes. Die Menge des Leberglycogens, der Wasser-Trockensubstanz, Aschen- und Stickstoffgehalt der einzelnen Organe zeigt bei im Dunkeln lebenden Thieren keine Abweichung, dagegen findet eine Verminderung des Hämoglobins und später Abnahme des Blutquantums statt.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 51. — [2]) Daselbst 1892a, 862. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 913.

F. Hoppe-Seyler[1]) hat Beiträge zur Kenntnifs des *Stoffwechsels bei Sauerstoffmangel* geliefert. Die Bildung von *Milchsäure* in den Organen der höheren Thiere bei Sauerstoffmangel ist als sicher anzusehen; diese Säure entsteht durch Spaltung von Kohlenhydraten, gleich der Wirkung der Spaltpilze auf Kohlenhydrate bei Sauerstoffmangel. Milchsäurebildung in Muskeln und anderen Organen bei genügendem Sauerstoffzutritt ist nicht erwiesen und auch sehr unwahrscheinlich; die Oxydation greift da bei eintretender Spaltung der Kohlenhydrate gleich ein und erzeugt Kohlensäure nebst Wasser. Die Milchsäurebildung bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff und bei Gegenwart von Glycogen oder Zucker ist höchst wahrscheinlich eine Eigenschaft aller lebenden Protoplasmen.

J. Mann[2]) hat Untersuchungen über die *Ausscheidung des Stickstoffs bei Nierenkrankheiten im Verhältnifs zur Aufnahme desselben* angestellt. Dieselben ergaben, dafs bei Nierenkrankheiten durch geringe Eiweifszufuhr Stickstoffgleichgewicht eintreten kann, während bei steigender Zufuhr meist Zurückhaltung des Eiweifs stattfindet, welches sich im Oedem aufspeichert. Bei verminderter Stickstoffzufuhr steigt die Stickstoffausscheidung bis zum Gleichgewicht. Oft führt die Retention zu urämischen Anfällen.

A. Loewy[3]) hat *Stoffwechsel*untersuchungen im *Fieber* und bei *Lungenaffectionen* ausgeführt.

C. v. Noorden und A. Ritter[4]) haben Untersuchungen über den *Stoffwechsel Nierenkranker* ausgeführt. Der Verlust an Nahrungsstoff mit dem Koth ist bei Nephritis häufig gröfser als normal, andere Male ist dies nicht der Fall; derselbe betrifft die Stickstoffsubstanz mehr als das Fett. Im Allgemeinen wird die günstige oder ungünstige Gestaltung der Stickstoffausscheidung viel mehr durch den jeweiligen Zustand der Nieren, als durch die Wahl der Kost beeinflufst.

Löwy[5]) hat Untersuchungen über die *Athmung im luft-*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 685. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 543. — [3]) Daselbst, S. 220. — [4]) Daselbst, S. 45. — [5]) Daselbst 1892b, 874.

verdünnten Raume angestellt. Die Geschwindigkeit der Verdünnung übt erst bei einer Druckerniedrigung um mehr als 300 mm Quecksilber einen Einfluſs insofern aus, als gewisse krankhafte Allgemeinerscheinungen bei schneller Verdünnung unter viel geringerer Druckabnahme auftreten als bei langsamer Operation. Die Grade der zulässigen Verdünnung waren bei den einzelnen Versuchs-Individuen verschieden und milderten sich bei dem gleichen Individuum durch die Tiefe der Athmung, durch welche die Sauerstoffspannung in den Lungenbläschen erhöht wird. Die noch gut vertragenen Verdünnungen lagen bei 360 mm Quecksilber gleich einer Erhebung um 6423 m und bei 356 mm gleich 6514 m Höhe. In Intensität und Art des respiratorischen Gaswechsels war bis zur Verminderung auf 300 mm keine Aenderung zu bemerken. Die Höhe dieses Gaswechsels und sein Betrag waren die gleichen wie bei Atmosphärendruck. Unter dieser Grenze, wo in Körperruhe sich Beschwerden einstellen, änderte sich der Gaswechsel bei Ruhe und bei Arbeit. Die Athemgröſse nahm zu, die Kohlensäureausscheidung stieg, die Sauerstoffaufnahme blieb zurück. Offenbar waren hier quantitative Aenderungen des Stoffwechsels eingetreten, für welche das Auftreten von Eiweiſs, Zucker und Milchsäure im Harn sprach. Auffallend ist die Thatsache, daſs während beträchtlicher Arbeit der Sauerstoffmangel in den Geweben fast bei derselben Druckverminderung eintrat, wie in der Ruhe, und daſs bei einem Druck noch Arbeit geleistet werden konnte, bei welchem die Sauerstoffzufuhr in der Ruhe nicht mehr ausreichte. Eine Erklärung hierfür giebt nur die Aenderung in der Athemmechanik. Das Hämoglobin des Blutes muſs die Fähigkeit haben, seinen Sauerstoffbedarf auch einer Atmosphäre zu entnehmen, deren Sauerstoffspannung weniger als die Hälfte der normalen beträgt.

W. Marcet[1]) hat einen Beitrag zur Geschichte des *Austausches der Lungengase* bei der *Respiration des Menschen* geliefert.

Derselbe[2]) hat Experimentalstudien über den *Verbrauch*

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 52, 213. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 27, 261.

von Sauerstoff und die Production der Kohlensäure bei der *Respiration* des Menschen unternommen.

B. Werigo[1]) hat Versuche über die *Wirkung des Sauerstoffs auf die Kohlensäureausscheidung in den Lungen* angestellt. Dieselben haben ergeben, dafs die austreibende Wirkung des Sauerstoffs unzweifelhaft grofs ist und einen mächtigen Hülfsfactor für die Kohlensäureausscheidung abgiebt; demnach braucht man nicht mehr zu wenig begründeten Theorien zu greifen und die Kohlensäureausscheidung als eine specifisch secretorische Lungenthätigkeit zu betrachten, die Gesetze der Diffusion müssen jetzt um so mehr als genügend betrachtet werden, als Werigo gezeigt hat, dafs die Kohlensäurespannung in dem die Lunge durchströmenden Blute durch Sauerstoffresorption gesteigert werden kann. Die Untersuchungen Desselben können als eine Bestätigung und Erweiterung der Ansichten Pflüger's betrachtet werden. Der Wirkung des Sauerstoffs kann nicht nur eine allgemeine Erleichterung der Kohlensäureausscheidung in den Lungen, sondern auch eine wichtige regulatorische Thätigkeit zugeschrieben werden. Bekanntlich wird nach anstrengender Muskelthätigkeit mehr Kohlensäure ausgeschieden als in der Ruhe; man kann annehmen, dafs bei der Mehrausscheidung neben der stärkeren Leistung der Lungen auch die Sauerstoffwirkung von Einflufs ist. Das kohlensäurereichere Blut ist gewöhnlich sauerstoffärmer, da Kohlensäureausscheidung und Sauerstoffverbrauch in den Geweben unter normalen Verhältnissen parallel verlaufen müssen. Dieses Blut mufs daher in der Lunge mehr Sauerstoff als gewöhnlich aufnehmen, und somit auch die durch Sauerstoffaufnahme bedingte Steigerung der Kohlensäurespannung gröfser als gewöhnlich ausfallen, sowie eine Beschleunigung des Kohlensäurestromes durch die Lunge hervorrufen.

N. Zuntz[2]) hat zu obiger Abhandlung von Werigo Bemerkungen veröffentlicht, welche aus Dessen Versuchsanordnung zum Theil den Unterschied im Kohlensäuregehalt beider Lungen erklären wollen.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 488. — [2]) Daselbst 1892b, 91.

Darauf antwortete B. Werigo[1]; Er giebt zu, dafs alle Vorgänge, wie sie Zuntz schildert, stattfinden müssen, glaubt aber, dafs die erwähnten Vorgänge der Diffusion nur einen Beweis a fortiori für die Richtigkeit Seiner Schlüsse abgeben müssen. Es scheint nämlich, dafs die Unterschiede der in den beiden Lungen stattfindenden Diffusion nur in dem Sinne wirken, dafs sie den Kohlensäuregehalt der aus der Sauerstofflauge herausgesaugten Gase nicht vergröfsern, wie Zuntz meint, sondern vermindern.

N. Zuntz[2] ist durch die Antwort von Werigo nicht von der Unrichtigkeit Seiner Einwände überzeugt worden; Er glaubt zwar keineswegs die Existenz einer Einwirkung des Sauerstoffgehalts des Blutes auf die Kohlensäuretension widerlegt zu haben, ist jedoch der Meinung, wenn auch Werigo's Versuche fördernd auf die Methode sind, dafs erst weitere experimentelle Arbeiten die endgültige Entscheidung herbeiführen können.

M. Gruber[3] hat den *Einflufs der Uebung auf den Gaswechsel* untersucht. Setzt man die in der Ruhe ausgeschiedene *Kohlensäure* = 1, so ist sie beim Gehen 1,89, Steigen (ungeübt) 4,1, Steigen (geübt) 3,3. Demnach wird die Frage, ob die Kohlensäureausscheidung bei gleichbleibender Arbeit sich constant erhalte, dahin beantwortet, dafs diese Production für den arbeitenden Menschen nicht eine Function seiner Leistung ist. Der Stoffumsatz nimmt ab, wenn die Uebung wächst.

H. Leo[4] hat den *respiratorischen Stoffwechsel* bei *Diabetes mellitus* untersucht. Der Gaswechsel der Diabetiker weicht nicht wesentlich von den normalen Grenzen ab. Dieser Befund ist eine Stütze für die Bedenken gegen die von Pettenkofer und Voit[5] in einem Hungerversuch gefundenen Resultate, wobei eine Steigerung der Sauerstoffaufnahme nach Nahrungszufuhr um 130 Proc. im Vergleich zum Hunger beobachtet wurde. Diese Steigerung entspricht nicht dem Wesen des diabetischen Processes. Beim Diabetiker tritt nicht etwa die vermehrte Bildung

[1]) Chem. Centr. 1892b, 92. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 536. — [4]) Daselbst 1892a, 45. — [5]) JB. f. 1867, 781.

und Ausscheidung von Zucker an Stelle der Oxydationsvorgänge im Organismus; die Sauerstoffaufnahme und Kohlensäurebildung geht ungehindert vor sich, nur sind die Kohlenhydrate an der Kohlensäurebildung weniger betheiligt; statt des ausgeschiedenen Zuckers tritt ein vermehrter Zerfall von Eiweifs und Fett ein, so dafs die Gesammtmenge der gebildeten Kohlensäure innerhalb normaler Grenzen bleibt. Damit stimmt die Gröfse des respiratorischen Quotienten, der bei einem schweren Falle sehr niedrig gefunden wurde.

A. Jaquet[1]) hat die *Bedingungen der Oxydationsvorgänge in den Geweben* untersucht. Am besten erfüllen die für solche Untersuchungen aufzustellenden Forderungen Benzylalkohol, Salicylaldehyd und im Gesammtorganismus Benzol und Toluol. *Benzylalkohol* wird im frischen und faulen Blute, sowie in Sodalösung bei Berührung mit dem Blutsauerstoff in kleinen Mengen oxydirt, für Zeiträume von einigen Stunden kann diese Menge indefs unbedenklich = 0 gesetzt werden. *Salicylaldehyd* wird vom Blute innerhalb der hier in Betracht kommenden Zeiträume überhaupt nicht oxydirt. In Organen findet beträchtliche Bildung von Benzoësäure und Salicylsäure unter Bedingungen und innerhalb Zeiträumen statt, in denen das Blut keine Oxydation zu Wege bringt. Der Luftsauerstoff oxydirt Benzylalkohol in den Geweben ebenso intensiv wie der Blutsauerstoff. Da diese Fähigkeit bei vergifteten, gefrorenen, mit Alkohol gehärteten Geweben und selbst deren Auszügen erhalten ist, bei Siedetemperatur aber verloren geht, so wird geschlossen, dafs die Oxydation in jenem Falle unter dem Einflusse eines Enzyms erfolgt.

O. Nasse[2]) hat beobachtet, dafs *Benzaldehyd* mit Kupfersulfatlösung und wenig Luft im geschlossenen Gefäfs geschüttelt, Kupfer abscheidet; ist zugleich Schwefel vorhanden, so entsteht Schwefelkupfer. Schüttelt man Benzaldehyd mit Wasser und Luft, so werden zugesetzte oxydable Substanzen oxydirt. In allen Fällen wird das Wasser in die Producte HO und H gespalten,

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 96. — [2]) Daselbst 1892 a, 173.

OH tritt an Stelle von H in den oxydablen Körper, der frei werdende Wasserstoff scheidet entweder Kupfer ab oder verbindet sich mit Schwefel, oder greift Sauerstoffmoleküle der Luft an und macht Sauerstoffatome disponibel, welche oxydiren. Aehnliche Vorgänge finden bei der *physiologischen Oxydation* im *Protoplasma* statt.

S. Merkel[1]) hat neue Untersuchungen über die *Giftigkeit der Exspirationsluft* angestellt. Er hält in Uebereinstimmung mit Brown-Séquard und d'Arsonval[2]) die Ausathmungsluft für giftig. Diese Giftwirkung dürfte durch eine flüchtige organische Base bedingt sein.

C. Duncan und F. Hoppe-Seyler[3]) haben Beiträge zur Kenntnifs der *Respiration der Fische* geliefert. Aus Ihren mit Schleien und Forellen angestellten Versuchen geht hervor, dafs ein Zusammenhang im Befinden der Fische mit dem Sauerstoffgehalte des Wassers besteht. Bei einem Sauerstoffgehalte des Wassers von 3 bis 4 ccm pro Liter befinden sich die Fische wohl; ein solcher von 0,8 bis 1,7 ccm ist jedoch für Forellen durchaus ungenügend und würde bei Verlängerung ihres Aufenthaltes in solchem Wasser alsbald ihren Tod herbeiführen. In Versuchen, bei denen der Sauerstoffgehalt 0 bis 0,7 ccm betrug, sind die Schleien am Leben geblieben, weil sie an der Oberfläche höhere Sauerstofftension fanden, bei einem Gehalte = 0 lagen sie auf der Seite, bereits sehr nahe dem Tode. Jedenfalls besitzen sie wie Krebse die Fähigkeit, bei sehr niedrigem Sauerstoffgehalt des Wassers lange Zeit noch lebend zu bleiben.

F. Krüger[4]) hat das Auftreten der *Verdauungsfermente* beim *Embryo* und *Neugeborenen* untersucht. Beim Schafe wird kein *Speichelferment* während des Fötallebens gebildet, beim Rinde dagegen ist es schon im siebenten Monate nachweisbar, bei Neugeborenen immer noch in geringer Menge. Beim Rinderfötus tritt *Pepsin* schon im dritten Fötalmonate auf, auch beim Schafembryo schon früh. Neugeborene Hunde und Katzen haben

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 656. — [2]) JB. f. 1889, 2145. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 165. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 323.

einen die Eiweifskörper schlechter verdauenden Magensaft als Schafe; die neugeborenen Rinder verdauen Caseïn schlechter als Katzen und Hunde. Salzsäure scheint bei Neugeborenen dieser Thiergattungen noch nicht gebildet zu werden und Milchsäure ihre Stelle zu vertreten. Bei Föten war der Mageninhalt bis auf eine einzige Ausnahme neutral oder alkalisch. Bei Rindern und Schafen tritt um das Ende des ersten Drittels des Embryonallebens *Trypsin* auf, während das diastatische und fettspaltende Pankreasferment um die Mitte des Embryonallebens auftreten. Beim Neugeborenen ist das Trypsin so wirksam wie beim Erwachsenen, das *amylolytische Ferment* relativ am schwächsten. Darmextracte waren beim Embryo und beim Neugeborenen unwirksam.

J. Salvioli [1]) hat den *Einflufs der Ermüdung auf die Verdauung* untersucht.

L. Graffenberger [2]) hat den zeitlichen Ablauf der *Zersetzung von Fibrin, Leim, Pepton und Asparagin* im menschlichen Organismus festzustellen versucht. Vom Fibrin, Leim und Asparagin werden in den ersten 10 Stunden ungefähr 80 Proc. ausgeschieden, vom Pepton nur etwa 40 Proc.

C. Fermi [3]) hat die *Auflösung des Fibrins* durch Salze und verdünnte Säuren untersucht; Er zieht aus Seinen Versuchen folgende Schlüsse: 1. Beim Nachweis von peptischen, sowie von tryptischen Fermenten mittelst des Fibrins ist die Lösung desselben nicht mafsgebend, die Pepton- und Propeptonprobe darf niemals unterlassen werden. 2. Soll das Kriterium der Lösung genügen, so ist auf die Fibrinsorte Rücksicht zu nehmen und bei derselben Sorte auf die Art der verwendeten Säure und die Einwirkungsdauer; Rindsfibrin ist dabei dem Schweinefibrin vorzuziehen; mufs man das letztere verwenden, so ist statt Salzsäure besser Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure oder Buttersäure zu benutzen. 3. Es sind Controlproben mit der angewendeten Säure allein zu machen.

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1a, 182. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 863. — [3]) Daselbst, S. 861.

R. H. Chittenden und F. P. Solley[1]) haben die *primären Spaltungsproducte* bei der *Leimverdauung* studirt. Durch die Pepsin- und Trypsinverdauung des Leims werden drei charakteristische Producte erhalten: *Proto-* und *Deuterogelatinose*, die noch weiter in die eigentlichen Leimpeptone umgewandelt werden können. Die Protogelatose geht zunächst in Deuterogelatose über. Die Gelatosen haben dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Leim. Es wurde keine Spur eines Körpers gefunden, welcher der Heteroalbumose entsprach.

G. A. Grierson[2]) hat Notizen über *Stärkeverdauung* veröffentlicht, welche die Wirkung von Pankreasessenz auf Stärke verschiedener Herkunft betreffen.

W. E. Stone[3]) hat durch Versuche an Kaninchen nachgewiesen, dafs die *Pentosane weniger verdaulich* sind als die wahren Kohlenhydrate.

N. Zuntz[4]) will die bezüglich der *Verdauung* und des *Nährwerthes* der *Cellulose* bestehenden Widersprüche aufklären, da einerseits höchstens ein geringer Unterschied in der Nährwirkung der Cellulose und der anderen in Form von Zucker resorbirbaren Kohlenhydrate, andererseits Minderwerthigkeit der Cellulose behauptet wird. Die Versuche wurden an Schafen wie an Pferden angestellt und die Verschiedenheit der Resultate dürfte sich daher ungezwungen aus den Unterschieden im Bau des Verdauungscanals der Pferde und der Wiederkäuer, sowie aus der Verschiedenheit des Ortes, wo die Cellulosegährung stattfindet, erklären lassen. Beim Pferde werden alle den Verdauungssäften zugänglichen Eiweifskörper, Kohlenhydrate und Fette im Magen gelöst und im Wesentlichen auch resorbirt, die Cellulose gelangt in den Blind- und Grimmdarm, dort wird ein grofser Theil durch Gährung gelöst und die resultirenden organischen Säuren werden resorbirt; die resorbirende Energie der unteren Darmabschnitte steht der des Dünndarms sehr nach. Bei den Wiederkäuern wird viel Rohfaser schon in den Vormägen gelöst, hier wird viel

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 174. — [2]) Daselbst 1892b, 1025. — [3]) Am. Chem. J. 14, 9. — [4]) Biederm. Centr. 1892, 88.

werthvolles Nährmaterial durch Gährungsprocesse zerstört oder minderwerthig gemacht. Die scheinbare Gleichwerthigkeit von Stärke und Cellulose ist so zu erklären, dafs die letztere nicht den Nährwerth der ersteren hat, dafs diese, resp. der Zucker, weil sie statt der Cellulose vergähren, entwerthet werden: sie gehen zum Theil als Sumpfgas und organische Säuren verloren.

H. T. Brown [1]) hat in dem Verdauungstracte der Körner fressenden Thiere vergebens ein *Cellulose lösendes Enzym* gesucht; ein solches findet sich aber in den Körnern (Getreidesamen) vor und spielt bei der Verdauung eine wichtige Rolle.

J. Bendersky [2]) hat die *Ausscheidung der Verdauungsfermente* bei gesunden und kranken Menschen untersucht. Im menschlichen Harn findet sich Pepsin und Trypsin, sowie ein amylolytisches Ferment; im Schweifs kommt jedoch nur ein peptisches und amylolytisches Ferment vor.

O. John [3]) hat die *Einwirkung organischer Säuren* auf die *Stärkeumwandlung durch den Speichel* studirt. Organische Säuren in sehr geringer Menge bewirken, wie Salzsäure, eine beschleunigte Wirkung des gemischten alkalischen Speichels auf die Stärke, sie beruht auf einer Bindung der Säure; geringe Menge *freier* Säure dagegen hindert die Speichelwirkung. Am meisten hemmt *Oxalsäure*, am wenigsten *Essigsäure*.

G. Sanarelli [4]) hat das Verhalten *pathogener Bacterien* gegenüber der *Speichelsecretion* untersucht.

A. Fawitzky [5]) hat eine Nachprüfung der Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der *freien Salzsäure im Magensafte* vorgenommen.

R. Geigel und E. Blafs [6]) haben die procentuale und absolute *Acidität des Magensaftes* bestimmt; es ergab sich, dafs auf ein Ewald'sches Frühstück nach einer Stunde im Magensaft etwa 0,5 g Chlorwasserstoff vorhanden ist, die Grenzen scheinen 0,3 und 0,6 zu sein. Auch im gesunden Magen scheint

[1]) Chem. Soc. J. 61, 352. — [2]) Ber. 1892, 340. — [3]) Daselbst (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1892a, 561. — [5]) Ber. (Ausz.) 1892, 341. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 51.

die absolute Salzsäuremenge nicht mit der procentualen parallel zu gehen. Man darf deshalb aus der procentualen Bestimmung der Salzsäure allein einen Rückschlufs auf die Fähigkeit des Magens, diese Säure abzuscheiden, nicht ziehen. Es wird eine für die Zwecke der Therapie geeignete Methode zur *Bestimmung* der absoluten Salzsäuremenge angegeben.

Tichlenoff[1]) besprach das Verhältnifs zwischen *Acidität und Verdauung*, Er führte Fälle an, in denen bei gleicher Acidität die Verdauung eine ungleiche war. Versuche mit künstlichen Gemischen sind nicht auf solche mit natürlichem Magensaft zu übertragen, weil dort Pepsin, hier Pepsinogen in Lösung ist. Es giebt auch salzsäurefreie Mageninhalte, die verdauend wirken, da mufs man mit der Menge der gebundenen Säure rechnen; bei Gegenwart einer gröfseren Menge gebundener Salzsäure kann ein Theil des *Pepsinogens* in *Pepsin* umgewandelt werden. Die Verdauungskraft salzsäurefreier Mageninhalte kann auch darin liegen, dafs es sich um Beimischung von Duodenalsecret handelt.

E. Salkowski[2]) hat neuerdings Versuche über die *Bindung der Salzsäure durch Amidosäuren*[3]) angestellt, weil Th. Rosenheim und J. A. Hoffmann durch frühere zu dem Resultate gelangten, dafs Amidosäuren zwar die Verdauung nicht verhindern, sie aber doch erheblich verlangsamen. Die neuen Versuche lehren, dafs die Amidosäuren einen Einflufs ausüben, wenn viel von einem schwerer verdaulichen Eiweifskörper verwendet wird; die Störung hält sich übrigens auch dann in mäfsigen Grenzen. Demnach giebt Salkowski zu, dafs die Gegenwart von Amidosäuren für die Verdauung nicht absolut gleichgültig ist.

R. Geigel und L. Abend[4]) haben die *Salzsäuresecretion* bei *Dyspepsia nervosa* studirt. Die Analysen des Magensaftes von 62 an nervöser Dyspepsie leidenden Kranken ergaben im Mittel 0,37 g freie Salzsäure, eine der unteren, als normal angesehenen Grenze sehr nahe kommenden Zahl. Durchschnittlich war der Magensaft procentual übersauer, dagegen die absolute

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 673. — [2]) Daselbst, S. 284. — [3]) Vgl. JB. f. 1890, 2271. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 801.

Salzsäuremenge sehr klein. Der Magensaft ist daher bei Dyspepsia nervosa zu concentrirt, von einer übermäfsigen Salzsäureproduction kann nicht die Rede sein.

Th. Rosenheim[1]) hat das Vorkommen von *Ammoniak* im *Mageninhalte* nachgewiesen. Im Magensafte Gesunder findet sich in allen Phasen der Verdauung und nach Einnahme der verschiedensten Nahrungsmittel Ammoniak, und zwar meist 0,1 bis 0,15 Prom. Auch bei Kranken schwanken die Werthe meist in diesen Grenzen, sind aber gelegentlich auch höher. Das Ammoniumchlorid wurde bisher bei der Bestimmung des Gesammtchlors im Magensaft vernachlässigt, dadurch entstand ein Fehler von ungefähr 10 Proc.

A. Stutzer[2]) hat Untersuchungen über die *Einwirkung von stark verdünnter Salzsäure*, *sowie von Pepsin und Salzsäure auf das verdauliche Eiweifs verschiedener Futterstoffe und Nahrungsmittel* angestellt, aus denen Folgendes hervorgeht: Es ist nicht nöthig, den Magensaft für die Verdauungsversuche jedesmal frisch zu bereiten; die Verdauungsflüssigkeit kann vielmehr einige Monate lang in einem verschlossenen, kühlen und vor der Einwirkung directer Sonnenstrahlen geschützten Orte aufbewahrt werden, ohne dafs sie an Werth verliert. — Bei Untersuchungen von Erdnufskuchen, Reisfuttermehl und Cocoskuchen, also von Futtermitteln, die aus Samen gewonnen werden, ist es für vergleichende Untersuchungen gleichgültig, ob die Substanz sehr fein gemahlen ist oder eine Korngröfse von 0,5 bis 1 mm hat. Dagegen ist es bei der Untersuchung von Rauhfutterstoffen oder ähnlichen an Holzfaser reichen Futtermitteln zur Erlangung vergleichbarer Zahlen nothwendig, das Material fein zu mahlen. — Zum Schlufs wurden noch Rückblicke auf die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über Futtermittel gemacht.

Derselbe[3]) suchte durch Versuche festzustellen, ob das *Kochen des Rindfleisches* die *Verdaulichkeit des Eiweifses* beeinflusse; Er fand, dafs diese durch das Kochen vermindert wird, ferner

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 749. — [2]) Landw. Vers.-Stat. **40**, 161. — [3]) Chem. Centr. 1892 b, 1026.

sodann, dafs die *Fruchtsäuren* die Salzsäure in ihrer verdauenden Wirkung zum Theil ohne grofsen Schaden ersetzen können.

L. Hugounenq [1]) hat den *Einflufs der Weine*, sowie einiger Bestandtheile derselben und einiger künstlicher Farbstoffe auf die *Pepsinverdauung* untersucht.

H. Croce [2]) hat an sich selbst Versuche über die Dauer des *Aufenthaltes von Speisen im Magen* angestellt; die beobachteten Zeiten sind tabellarisch zusammengestellt.

B. Werigo [3]) hat in *Pankreasinfusen*, die aseptisch gehalten waren, eine kleine Menge von *Pentamethylendiamin* nachgewiesen, wahrscheinlich eine neue, dem Cadaverin [4]) *isomere* Verbindung.

M. Lungwitz [5]) hat die *Gase des Rinderpansens* nach dem Genusse verschiedener Futtermittel mit Berücksichtigung des acuten Aufblähens und dessen Behandlung durch gasabsorbirende Mittel untersucht. Das Gas aus dem Pansen eines gesunden Rindes ist ein Gemisch der Körper CO_2, H_2S, O, CH_4 und N, deren gegenseitiges quantitatives Verhältnifs bei den verschiedenen Futterarten nur wenig verschieden ist. Der Sauerstoff kann bei bedeutender Gasentwickelung auch fehlen, Kohlensäure war in gröfster Menge vorhanden, sie schwankte nach der Art der Futterstoffe zwischen 80 und 40 Proc., ihr am nächsten stand das Grubengas, Wasserstoff wurde nie gefunden. Als Therapeutica gegen das acute Aufblähen werden gebrannte Magnesia, Kalkmilch, 2procentiger Salmiakgeist und Seifenwasser empfohlen.

R. v. Pfungen [6]) hat einen Beitrag zur Lehre von der *Darmfäulnifs* geliefert; es wurde das Verhältnifs $a:b$, d. h. von Sulfatschwefelsäure zu gepaarter Schwefelsäure im *Harn* bestimmt. Natriumdicarbonat, Calciumcarbonat, sowie verdünnte Salzsäure verhüten einen Abfall dieses Verhältnisses unter 6, weder infusum sennae noch Wismuthnitrat vermögen dies. Unter den geprüften Substanzen wurde keine gefunden, welche die mittlere Höhe der Darmfäulnifs hemmt, dagegen wurde in der Obstipation eine Quelle erhöhter Darmfäulnifs constatirt. Mit dem Abfall der

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 26, 64. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 759. — [3]) Daselbst, S. 487. — [4]) JB. f. 1886, 703. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 324. — [6]) Daselbst 1892b, 1080.

gepaarten Schwefelsäure trat häufig auch ein Sinken des *Indican*gehaltes ein. Die Mehrzahl der angewendeten Medicamente und Abführmittel hatte keinen Einflufs auf den Indicangehalt, auf die Reaction des Mageninhaltes, sowie des Harnes. Das *Wismuthnitrat* vermindert nicht die gepaarten Schwefelsäuren, sondern liefs sie sogar bei der bestandenen Obstipation ansteigen und rief am fünften Tage des Gebrauches eine auffallende Verminderung des Indicangehaltes hervor.

R. Stern [1]) hat Versuche über *Desinfection des Darmcanals* ausgeführt. Es wurden Culturen von Bacill. prodigiosus in grofser Menge und bald darauf das für den Versuch bestimmte Desinficiens (Calomel, Salol, Naphtalin, β-Naphtol, Campher) eingeführt. Stets wurden in den während der Einwirkung der letzteren entleerten Stuhlgängen zahlreiche Prodigiosuskeime nachgewiesen; es gelang also, trotz der genannten desinficirenden Substanzen, den Darmcanal zu passiren.

E. Salkowski [2]) lieferte einen Beitrag zur *Fettwachsbildung*. *Butter*, die drei Jahre lang aufbewahrt worden war, hatte sich in eine feste, krystallinische, dem *Adipocire* ähnliche Masse umgewandelt, die nur aus festen Fettsäuren bestand. Schimmelpilze und Bacterien hatten diese Umwandlung nicht bewirkt. Salkowski hält die Fette für labile Körper, die sich allmählich spontan spalten unter Oxydation des Glycerins und Umwandlung der Oelsäure in feste Fettsäuren. Bezüglich der Leichenwachsbildung beim Menschen schliefst sich Salkowski der Anschauung von Virchow an, dafs im Allgemeinen das Fettwachs aus dem Eiweifs der Gewebe hervorgehe, Er meint aber, dafs auch das präformirte Fett in Fettwachs übergehen könne, was Wetherill fälschlich für den regelmäfsigen Vorgang hielt. Bestimmte Beweise lagen nach Salkowski's Meinung für die Möglichkeit dieses letzten Vorganges bisher nicht vor, sie sind durch Seine Beobachtungen an der Butter erbracht.

E. Freund [3]) hat im normalen *Blute* des *Rindes* und des *Menschen thierisches Gummi* nachgewiesen.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 1000. — [2]) Daselbst, S. 978. — [3]) Daselbst 1892b, 748.

E. Drechsel und Th. R. Krüger[1]) haben Beiträge zur Kenntnifs des *Lysins* geliefert. Das Untersuchungsmaterial stammte aus Caseïn. Aus dem Chloroplatinat des Lysins wurde durch Abscheiden des Platins mit Schwefelwasserstoff das *Dichlorhydrat*, $C_6H_{14}N_2O_2 . 2HCl$, erhalten, dieses in das Sulfat übergeführt, aus dem man mit Baryt das freie Lysin abscheiden wollte; man erhielt eine krystallisirte Substanz, die aber mit Säuren aufbrauste und vielleicht *lysincarbaminsaures Lysin* war. Die Leucine stehen zu den Alkylaminen in folgender einfachen Beziehung: $C_nH_{2n+1}NO_2 = C_{n-1}H_{2n+1}N + CO_2 = C_mH_{2m+3}N + CO_2$; für Lysin und seine Homologen lautet die analoge Gleichung: $C_nH_{2n+2}N_2O_2 = C_{n-1}H_{2n+2}N_2 + CO_2 = C_mH_{2m+4}N_2 + CO_2$; d. h. sie würden bei der Abspaltung von Kohlensäure Alkylendiamin liefern müssen, das Lysin speciell Pentamethylendiamin. Eine glatte Spaltung des Lysins in diesem Sinne ist indefs bis jetzt nicht gelungen.

G. Stillingfleet Johnson[2]) hat den ersten Theil einer Arbeit über die *organischen Basen der Fleischbrühe* veröffentlicht. Im frischen Muskelfleisch ist *Kreatin* nicht enthalten, dasselbe ist vielmehr das Product der Bacterienwirkung auf einen Fleischbestandtheil. Die Quelle des aus dem Fleisch dargestellten Kreatins ist entweder das *Fleischkreatinin* oder eine nahestehende Substanz. Das letztere ferner ist wahrscheinlich als solches in der frischen Muskelsubstanz enthalten, da dasselbe aber durch sehr langsame Abscheidung mit Quecksilberchlorid gewonnen wurde, so ist es möglich, dafs es aus einer nahestehenden Substanz durch die langdauernde Wirkung des Quecksilbersalzes entstanden ist.

H. Brunner[3]) hat die in der *Nebenniere* enthaltene reducirende Substanz als *Brenzcatechin* erkannt und auch das Vorkommen von *Lecithin* in der Nebenniere nachgewiesen.

A. H. Church[4]) hat Seine[5]) Untersuchungen über das *Turacin* fortgesetzt; dasselbe findet sich bei allen Species der

---

[1]) Ber. 1892, 2454. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 50, 287. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 758. — [4]) Chem. News 65, 218. — [5]) JB. f. 1869, 815.

drei Genera *Turacus*, *Gallirex* und *Musophaga*, es zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum, ist nach der Formel $C_{82}H_{81}Cu_2N_9O_{32}$ zusammengesetzt und liefert beim Auflösen in Schwefelsäure eine dem Hämatoporphyrin analoge Verbindung, das *Turacoporphyrin*.

R. Koch [1]) hat weitere Mittheilungen [2]) über das *Tuberculin* veröffentlicht. Zur Reinigung der käuflichen Verbindung wird dieselbe zweckmäfsig mit dem $1^1/_2$ fachen Volumen von absolutem Alkohol gefällt; der Niederschlag, welcher in seinem Verhalten den Albumosen nahe steht, ist sehr wirksam. Die Elementaranalyse ergab 47,02 bis 48,13 Proc. C, 7,06 bis 7,55 Proc. H, 14,45 bis 14,73 Proc. N und 1,14 bis 1,17 Proc. S. Seine Wirkung ist ungefähr 40 Mal so stark als die des ungereingten Tuberculins.

E. Bombelon [3]) beschrieb ein Verfahren zur Reindarstellung der *Tuberculinsäure* aus dem käuflichen Tuberculin.

A. B. Griffiths [4]) hat die *Nervensubstanz* einiger Avertebraten analysirt.

Derselbe [5]) hat aus den Puppen einiger *Lepidopteren* eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{20}N_2O_6$ dargestellt, die Er *Pupin* nennt. Beim Kochen mit Mineralsäuren wird dasselbe gespalten in Leucin und Kohlensäure.

Derselbe [6]) hat den *grünen Farbstoff* der *Flügel* einiger *Lepidopteren* untersucht. Die Elementaranalyse führt zu der Formel $C_{11}H_{12}N_8O_{10}$. Der Farbstoff ist eine zweibasische Säure, deren weingeistige Lösung rechts dreht. Durch andauerndes Kochen mit Wasser wird der Farbstoff gespalten in Harnstoff, Alloxan und Kohlensäure, beim Kochen mit Säuren entsteht Harnsäure und Kohlensäure. Der Farbstoff, für den der Name *Lepidopterensäure* vorgeschlagen wird, ist höchst wahrscheinlich ein Harnsäurederivat, ein Excret.

G. Hüfner [7]) hat Studien über die *Schwimmblasengase* angestellt. Die Blase des *Kilch*, der 60 bis 80 m tief im Bodensee

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 41. — [2]) JB. f. 1891, 2330. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 68. — [4]) Compt. rend. 115, 563. — [5]) Daselbst, S. 320. — [6]) Daselbst, S. 958. — [7]) Chem. Centr. 1892b, 91.

lebt, enthielt in sieben von neun Fällen fast nur Stickstoff, nur zwei Mal 5 resp. 8 Proc. Sauerstoff; auch der *Barsch*, ein Tiefseefisch des Bodensees, enthielt nur 14,6 bis 16,5 Proc. Sauerstoff in der Blase, dagegen wies die Blase des Tiefseefisches Lota vulgaris 64,8 Proc. Sauerstoff auf. Als aus einem Wasserbassin mit Fischen die Luft ausgepumpt wurde, entwich dieselbe durch den Luftgang der Blase; wurde wieder Luft zugelassen, so sanken die Fische plötzlich zu Boden, erholten sich bald und kamen an die Oberfläche. In der Blase der nach einigen Tagen getödteten Fische *(Hechte)* fanden sich 37 bis 50 Proc. Sauerstoff, während in der Norm 0,3 bis 24,4, selten über 19 Proc. gefunden werden. Bei der Neufüllung der Blase hat sich also der Sauerstoffgehalt bedeutend vergröfsert. Durch einfache Diffusionsvorgänge ist ein Uebersteigen des Sauerstoffpartialdruckes in der Blase gegenüber dem in der Atmosphäre nicht zu erklären. Hüfner nimmt an, dafs die Epithelzellen an der Innenseite der Schwimmblase die Sauerstoffmoleküle aus dem Blut auch gegen einen höheren Partialdruck in die Blase zu befördern vermögen. Diese einfachen oder drüsenartig angeordneten Zellen repräsentiren die einfachste Form der Drüsenwirkung, sie erzeugen nicht das Secret, sondern befördern es nur wie ein Pumpwerk weiter. Der gröfsere Sauerstoffgehalt der neu gefüllten Blase beim Hecht erklärt sich dadurch, dafs zur raschen Füllung, welche Lebensbedingung ist, das Sauerstoffhämoglobin des Blutes als schnellst wirkende und reichste Gasquelle in Anspruch genommen wird. Der im sauerstoffarmen Schlamm lebende Kilch kann seine Blase nicht mit Sauerstoff füllen, den er zur Athmung braucht, er füllt sie langsam aus dem Blute mit Stickstoff; immerhin, da er beständig am Boden bleibt, genügend schnell, während der Hecht auf seinen Raubzügen in verschiedene Niveaus gelangt und seine Blase schnell mit Gas füllen mufs. Der Luftgang der Blase der Fische, die einen solchen besitzen, dient nur als Sicherheitsventil zum Entleeren derselben, nicht als Canal zum Ansaugen von Gas.

E. Herter[1]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs des *Stoff-*

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 474.

wechsels der Fische, speciell der *Selachier*, geliefert. Untersucht wurde der Urin von *Scyllium catulus* und die Cloakenflüssigkeit von *Torpedo marmorata*. Der Urin enthielt 62,592 Prom. festen Rückstand, davon 36,043 Prom. Asche. In der Cloake fand sich 45,415 Prom. Asche = 76 Proc. des festen Rückstandes. Auffallend ist der hohe Phosphorsäuregehalt. Der Urin enthält den Kalk nur als Phosphat, die Cloake auch als Chlorid und Sulfat. Der Gesammtschwefel beträgt bei Scyllium 2,25 g pro Kilogramm, davon 1,494 in Form von Schwefelsäuren und Aetherschwefelsäuren, deren Verhältnifs $a:b = 116,7:1$, gröfser ist die Menge der Aetherschwefelsäuren in der Cloake. Harnstoff und Ammonsalze kommen im Urin wie in der Cloake reichlich, Harnsäure und Kreatinin dagegen, wenn überhaupt, nur in Spuren vor.

W. Engel [1]) berichtigte in Betreff Seiner [2]) Untersuchung der *Eischalen* von *Aplysia*, dafs diese Arbeit nicht die Eischalen der Aplysia, sondern von *Murex* betraf. Die Grundsubstanz dieser Eischalen enthält *Keratin* und eine dem *Conchiolin* nahe verwandte Substanz.

St. Camilla [3]) hat mehrere Proben von *gelbem Bienenwachs*, die aus verschiedenen Provinzen Italiens stammten, nach den gebräuchlichen Methoden analysirt.

A. Baur [4]) hat Studien über *künstlichen Moschus* veröffentlicht. Nachdem Er früher [5]) schon gezeigt hatte, dafs dieser künstliche Moschus ein *Trinitrobutyltoluol* ist, schreibt Er ihm auf Grund des chemischen Verhaltens die folgende Constitutionsformel zu:

$$C_6(CH_3)(NO_2)_3(C_4H_9)$$

(Benzolring: CH_3 oben, NO_2 links und rechts oben, C_4H_9 rechts unten, NO_2 unten.) Die Homologen und Isomeren dieser Verbindung besitzen zum Theil Moschusgeruch, aber in viel geringerem Grade. Ein *Trinitroderivat* des *butylirten p-Kresoläthers* hat gleichfalls starken Moschusgeruch.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 861. — [2]) JB. f. 1891, 2318. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 15, 73; Chem. Centr. 1892a, 128. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 306. — [5]) Compt. rend. 111, 238.

Marpmann[1]) beschrieb die Darstellung des *Malleïns* aus Rotzbacillen und dessen Wirkungen.

A. Hammerschlag[2]) hat nach einem neuen Verfahren das *specifische Gewicht des Blutes* bestimmt; dasselbe schwankt bei männlichen Personen im Alter von 20 bis 40 Jahren von 1,057 bis 1,066, beim weiblichen Geschlecht mittleren Alters von 1,0535 bis 1,061. Es ändert sich bei demselben Individuum während eines längeren Zeitraumes nur wenig. Bei Aufnahme von Flüssigkeiten macht sich schon nach 15 bis 35 Minuten ein Sinken des specifischen Gewichtes bemerkbar, aber nach $^3/_4$ bis 1 Stunde ist es wieder zur Norm zurückgekehrt. Bei starker Schweifssecretion nimmt das specifische Gewicht zu. Morgens und Abends ist das specifische Gewicht am höchsten, im Laufe des Tages nimmt es ein wenig ab; bei Schwangeren zeigte sich Abweichung von der Norm, es wurde 1,0535 bis 1,057 beobachtet.

K. Landsteiner[3]) hat den *Einflufs der Nahrung* auf die Zusammensetzung der *Blutasche* untersucht. Es wurden 15 noch nicht erwachsene Kaninchen mit Milch und eben so viele mit Wiesenheu $3^1/_2$ Monate lang gefüttert; am Ende der Versuchszeit wurde den Thieren aus der A. carotis Blut entnommen, dasselbe eingeäschert und die Asche analysirt; Er erhielt folgende Resultate, ausgedrückt in Procenten des Blutes:

	Heufütterung		Milchfütterung	
	I.	II.	III.	IV.
K_2O	0,1600	0,1760	0,1882	0,1988
Na_2O	0,3261	0,2733	0,2766	0,3097
Fe_2O_3	0,0591	0,0644	0,0735	0,0656
CaO	0,0158	0,0111	0,0064	0,0153
MgO	0,0062	0,0031	0,0057	0,0083
Cl	0,2668	0,2499	0,2612	0,2601
P_2O_5	0,1264	0,0968	0,1203	0,1496

Man hat demnach keinen Grund, den alten Angaben von Verdeil und v. Gorup-Besanez, dafs die Salze des Blutes je nach der Nahrung wechseln, zuzustimmen, man mufs vielmehr annehmen,

[1]) Chem. Centr. 1892a, 674. — [2]) Daselbst 1892b, 334. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 13.

dafs nicht die Zufuhr der mineralischen Stoffe über ihre Einwirkung in den Organismus entscheidet, sondern dafs der Thierkörper die ihm gewöhnlich reichlich dargebotenen nach Bedarf in seinen Bestand aufnimmt und ausscheidet.

H. J. Hamburger[1]) hat den *Einflufs der Athmung auf die Permeabilität der Blutkörperchen* untersucht. Durch die Einwirkung der Kohlensäure auf defibrinirtes Blut wird die Permeabilität der rothen Blutkörperchen geändert, daher findet eine Auswechselung ihrer Bestandtheile und der des Serums statt; dabei bleibt die osmotische Spannung der Blutkörperchen und des Serums unverändert. Die Permeabilitätsänderung durch die Kohlensäure ist nicht bleibend, die ursprüngliche Permeabilität stellt sich vollkommen wieder her durch Einwirkung indifferenter Gase. Die mit Kohlensäure behandelten Blutkörperchen folgen bezüglich des Austretens von Farbstoff durch Salzlösungen trotz der veränderten Permeabilität den Gesetzen des isotonischen Coëfficienten.

M. Löwit[2]) hat Studien über Neubildung und Beschaffenheit der *weifsen Blutkörperchen* angestellt. Wahrscheinlich besteht zwischen der Art der Kerntheilung und der stofflichen Beschaffenheit der chromatischen Kernsubstanz eine gewisse Beziehung, derart, dafs die indirecte Theilung bei solchen Kernen vorkommt, deren chromatische Substanz sich der Hauptsache nach als Nucleïn, die directe aber bei solchen, deren chromatische Substanz hauptsächlich als Pyrenin (Nucleolarsubstanz) erweist. Die Körnerzellen des Krebsblutes sind eisenhaltig und der Globulinreihe angehörige oder nahestehende Eiweifskörper.

H. Buchner[3]) lieferte einen Beitrag zur Physiologie des *Blutserums* und der *Blutzellen.* Frisches Blutserum tödtet *Bacillen* und Blutkörperchen fremder Species. Diese beiden Wirkungen gehen von denselben Eiweifskörpern des Serums aus, sie werden durch Erwärmen auf 55°, durch Aufbewahren im Eisschrank und durch Einwirkung des Lichtes geschwächt und vernichtet; dem-

[1]) Chem. Centr. 1892b, 536. — [2]) Daselbst 1892a, 321. — [3]) Daselbst 1892b, 92.

nach sind die wirksamen Stoffe des Serums labiler als die Enzyme. Bei Sauerstoffabschlufs ist die Lichtwirkung gering, das Licht wirkt demnach durch Anregung von Oxydationsvorgängen. Blutkörperchen wie Bacterien werden getödtet, aber nicht völlig zerstört, Hundeblutserum wirkt auf Erythrocyten und Leukocyten. Alle diese Wirkungen sind specifisch; jede Serumart wirkt nur auf bestimmte Bacterien und auf Zellen bestimmter Thierspecies, trotzdem ist der Charakter einer Schutzvorrichtung gegen fremdartige Zellen nicht zu verkennen, weshalb die betheiligten Stoffe *Alexine* (Schutzstoffe) genannt werden. Die Alexine einer Species wirken zerstörend auf diejenigen der anderen. Den Mineral*salzen* kommt bei der keimtödtenden Wirkung des Serums eine wichtige Rolle zu, letzteres verliert seine Wirkung, wenn man durch Dialyse die Salze entfernt und gewinnt sie auf Salzsusatz wieder; dabei kann das Kochsalz durch Chlorkalium, Chlorlithium und verschiedene andere Salze der fixen Alkalien ersetzt werden, Magnesiumsalze eignen sich dazu nicht, Ammonsalze steigern sogar die Wirkung des Serums. Die conservirende Wirkung der physiologischen Kochsalzlösung für die Blutkörperchen kann nicht nur auf ihrer osmotischen Wirkung beruhen; die specifische Function kann bei der Concentration von 0,7 Proc. vollständig durch folgende Körper ersetzt werden: KCl, K_2SO_4, KNO_3, K_2CO_3, $LiCl$, $NaBr$, NaF, Na_2SO_4, $NaNO_3$, $NaHCO_3$. Ammonsalz und Magnesiumsalze conserviren erst bei höherer Concentration. Demnach scheinen die *Salze* der fixen *Alkalien* eine specifische Bedeutung für das Leben der rothen Blutkörperchen zu besitzen.

E. Zoth[1]) hat die Bedingungen des *Erstarrens von Blutserum und Hühnereiweifs* zu einer durchsichtigen Gallerte untersucht. Die Temperatur ist von wesentlichem Einflufs, reines Blutserum erstarrt durchsichtig bei 65°, die Concentration ist innerhalb weiter Grenzen ohne wesentlichen Einflufs, nur die Erstarrungszeit ist von der Concentration abhängig; besonders wichtig ist die Reaction: das Erstarren geschieht nur bei alkalischer Reaction des Serums, die Durchsichtigkeit ist um so gröfser,

[1]) Chem. Centr. 1892a, 563.

die Festigkeit um so geringer, je gröfser der Alkaligehalt. Zwischen Temperatur, Concentration und Reaction besteht bezüglich des genannten Einflusses ein gewisser Zusammenhang. Der Salzgehalt befördert das Erstarren, erhöht die Festigkeit der Gallerte, setzt aber die Durchsichtigkeit herab. Das durchsichtig erstarrte Blutserum ist als eine alkalialbuminartige Gallerte anzusehen. Das beim Kochen frisch gelegter Hühnereier, die in 10procentiger Kalilauge gelegen sind, entstehende durchsichtige Eiweifs ist ebenfalls eine alkalialbuminartige Gallerte. Versuche mit *Tataeiweifs*[1]) haben ergeben, dafs es nur der verschiedene Wasser- und Salzgehalt ist, der den Unterschied von Hühner- und Tataeiweifs in Bezug auf das durchsichtige oder undurchsichtige Erstarren bedingt.

L. Lilienfeld[2]) veröffentlichte die Resultate von ***hämatologischen Untersuchungen.*** Die körnige Masse der ***Blutplättchen*** besteht aus *Nucleïn*, die homogene jedoch vorwiegend aus Eiweifs Durch die Pepsinverdauung wird das Nucleïn aus seiner Verbindung mit dem Eiweifs, die in den Plättchen vorhanden ist herausgelöst.

A. Jacobsen[3]) hat bezüglich der ***reducirenden Substanzen, des Blutes*** nachgewiesen, dafs in diesem constant ein in Aether löslicher, nicht gährungsfähiger Stoff vorkommt, der in seinen Reactionen mit dem ***Jecorin*** übereinstimmt. Dieser Stoff ist bisher bei den Blutanalysen übersehen worden. Es wird eine Methode zur quantitativen Bestimmung beider Arten reducirender Stoffe angegeben.

T. Irisawa[4]) hat Untersuchungen über das Vorkommen von ***Milchsäure*** im ***Blute*** und im ***Harne*** angestellt; dieselben haben Folgendes ergeben: 1. Im Leichenblute ist Milchsäure stets vorhanden. 2. Im Harne Kranker, der kurz vor dem Tode entnommen war, wurde von sieben Fällen in dreien Milchsäure gefunden. 3. In Blutkörperchen und im Eiter wurde Milchsäure erwiesen. 4. In frischem Aderlafsblute von Hunden liefs sich jedes

---

[1]) JB. f. 1889, 2072. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 82. — [3]) Daselbst, S. 834. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 340.

Mal Milchsäure auffinden. 5. Bei künstlich erzeugter Anämie ist der Milchsäuregehalt des Blutes um so gröfser, je gröfser der Sauerstoffmangel ist. 6. Aus der Leber und dem Pankreas wurden Krystalle von Monokaliphosphat erhalten; die Acidität der todtenstarren Organe ist daher wahrscheinlich auf dieses saure Salz zurückzuführen.

Huppert[1]) hat im *Blute Glycogen* nachgewiesen. Die Menge desselben ist sehr gering, aus einem Liter Rindsblut wurden nur 5 bis 10 mg davon gewonnen. Auch im *Eiter* ist Glycogen enthalten und zwar in gröfserer Menge als im Blute, die Eiterzellen sind reicher daran als das Serum.

A. Schmidt[2]) nimmt an, dafs die Muttersubstanz des *Fibrinfermentes* im Blutserum enthalten ist, Er nennt sie *Prothrombin*; dargestellt würde sie nicht, ihre Existenz giebt sich dadurch kund, dafs nach Zerstörung des Fibrinfermentes neue Mengen desselben erzeugt werden können, und zwar durch Zusatz der *zymoplastischen Substanzen*, d. h. der Alkoholextractivstoffe der Zellen, die vom Zymogen das Enzym abspalten. Die Zelle enthält eine im Wasser lösliche Substanz, das *Cytoglobin*, welche die Gerinnung hemmt. Cytoglobin und ihr Spaltungsproduct (Präglobulin) können direct durch Zusammenbringen mit Blutserum in *Paraglobulin* übergeführt werden. Das *Fibrinogen* ist ein Derivat des Paraglobulins.

H. Griesbach[3]) hat Beiträge zur Kenntniss des *Blutes* geliefert, welche sich auf dessen Gerinnung beziehen. Er findet, dafs, wenn die farblosen, amöboïden Zellen fixirt und somit vor dem Zerfalle geschützt werden, das Plasma nicht zur spontanen Gerinnung gebracht werden kann. Daraus wird geschlossen, dafs Substanzen des Zellleibes zum Eintritt der Gerinnung unbedingt erforderlich sind. Griesbach schliefst sich daher nicht der Theorie von Wooldridge[4]) an, nach der das Blutplasma alle Bedingungen zur Gerinnung in sich selbst enthält.

Derselbe[5]) ist der Ansicht, dafs bei der *Blutgerinnung*

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 873. — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 950. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 171. — [4]) JB. f. 1889, 2160. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 334.

auſser den Kalksalzen auch die amöboïden Blutzellen eine wichtige Rolle spielen. Wird das Zerfallen der Zellen durch Osmiumsäure verhindert, so erfolgt keine Gerinnung, ebenso bleibt die letztere aus, wenn die Kalksalze durch Oxalate ausgefällt werden. In erster Linie zerfällt ein Theil des Zellenleibes durch Plasmoschise, während der Kern noch intact bleibt, jedenfalls betreffen die ersten hochgradigen Veränderungen, denen die amöboïden Zellen im entleerten Blute unterliegen, die contractile Zellsubstanz und deren Pseudopodien.

S. Ringer und H. Sainsbury[1]) haben den *Einfluſs von Salzen auf die Blutgerinnung* untersucht. Chlorcalcium, Calciumnitrat, Chlorstrontium und Chlorbaryum begünstigen in gleicher Weise die Gerinnung des Serums durch Hitze, auch Magnesiumsulfat begünstigt sie, die Calciumsalze scheinen stärker zu wirken; Chlorkalium und Chlornatrium wirken begünstigend, verringern aber, mit Chlorcalcium zugleich angewendet, dessen Wirkung. Die Beantwortung der Frage, ob die Kalksalze bei der Gerinnung durch Hitze wesentlich sind, glückte nicht, da es nicht gelang, eine kalkfreie, geeignete Eiweiſssubstanz darzustellen.

C. A. Pekelharing[2]) hat Untersuchungen über die *Bedeutung der Kalksalze für die Blutgerinnung* angestellt. Eine Lösung von *Fibrinogen* wird durch salzarmes Globulin nicht verändert, sie wird aber zum Gerinnen gebracht, wenn man Globulin, welches vorher einige Stunden mit Chlorcalciumlösung digerirt wurde, einwirken läſst. Das sogenannte Fibrinferment ist wahrscheinlich eine solche *Globulinkalk*verbindung; das Ferment überträgt bei seiner Wirkung Kalk auf das Fibrinogen. Das Salzplasma enthält ein Globulin, das aber durch Verbindung mit den im Blute gelösten Kalksalzen Ferment wird, daher als Zymogen zu bezeichnen ist. Da Pepton Kalk fest bindet, so ist dessen gerinnungshemmende Wirkung verständlich, diese Wirkung findet bei gleichzeitiger Anwendung von Kalksalzen nicht statt. Das aus Kalbsthymus dargestellte Gewebsfibrinogen ruft in Fibrinogenlösung erst nach Zusatz von Kalksalzlösung Gerinnung

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 486. — [2]) Daselbst 1892b, 335, 1022.

hervor. Durch Digestion von Thymusextract mit Chlorcalcium erhält man eine wie Fibrinferment sich verhaltende Substanz. Das Fibrinogen mufs zur *Fibrin*bildung Kalk aufnehmen, dazu eignet sich indefs nicht jede Kalkverbindung, sondern nur die eigenthümliche kalkhaltige Globulinsubstanz, das Fibrinferment. Will man beim lebenden Thiere Gerinnung in den Gefäfsen erzielen, so ist es nicht nöthig, Fibrinferment als solches in die Blutbahn zu bringen, es genügt, eine *Nucleoalbumin*lösung einzuspritzen; dieses findet im Plasma Kalksalze, mit denen es das Ferment bilden kann. Bei Hunden, denen kurz vorher Pepton eingespritzt wurde, bleibt die Blutgerinnung aus, die dabei auftretenden Vergiftungserscheinungen rühren von Albumose her. Spritzt man in die Vene eines Hundes Nucleoalbumin von Thymus oder Hoden, während durch kräftige künstliche Athmung die intravasculäre Gerinnung verhindert wird, so beobachtet man Peptonvergiftung und das aus den Gefässen gelassene Blut gerinnt, sich selbst überlassen, nicht; es gerinnt jedoch durch Anwendung aller Mittel, die Peptonblut zum Gerinnen bringen und enthält in seinem Plasma Albumose. Im strömenden Blut kann also Nucleoalbumin zerlegt werden, wobei Albumose entsteht. Geringe Mengen von Nucleoalbuminen im Blute bewirken keine intravasculäre Gerinnung; das Ferment wird zerlegt, bevor es Gelegenheit hatte, auf den fibrinogenen Stoff Kalk zu übertragen. Wenn plötzlich viel Nucleoalbumin ins Blut aufgenommen wurde, nach Einspritzung von arsenigsaurem Natrium oder nach grofsen Hautverbrennungen findet man *Thrombose* in verschiedenen Gefäfsen. Ist die Vernichtung von Zellen nicht sehr erheblich, so kann der Organismus das Nucleoalbumin zerlegen und die Bildung von Fibrinferment verhindern. Damit stimmt, dafs in Krankheiten, bei denen Blutkörperchen zerstört werden, im Urin Albumose vorkommt. Als Blutstillungsmittel empfiehlt sich Calciumcarbonat, in anderen Fällen Wasser von 50°. Um Blut flüssig zu erhalten, fange man es in Blutegelextract, nicht in Lösung von Natriumoxalat auf.

L. Lilienfeld[1]) kommt auf Grund Seiner Untersuchungen

[1]) Chem. Centr. 1892b, 83.

über das *Verhältnifs der Leukocyten zur Blutgerinnung* zu dem Schlusse, dafs das coagulative Vermögen der Leukocyten, das man bisher deren Zellleib zuschrieb, auf den Zellkern zu übertragen ist. Der die Gerinnung auslösende Stoff des Zellkerns ist ein phosphorreiches Proteïd, das *Leukonucleïn.* Es besteht kein Grund, den Nucleïnplättchen einen activen Antheil an der Gerinnung abzusprechen. In den Zellkernen der Leukocyten befindet sich, verbunden mit dem Leukonucleïn, das *Histon*, ein peptonartiger Körper. Das Leukonucleïn ist eine Säure, es zersetzt Wasserstoffsuperoxyd; es wird durch Pepsinsalzsäure bei Körpertemperatur unter Abscheidung eines unlöslichen, phosphorreicheren Körpers verändert, durch Alkalien ferner in Eiweifs und *Leukonucleïnsäure* gespalten. Aus Eiweifs und Leukonucleïnsäure läfst sich Leukonucleïn regeneriren. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Nucleïnsäure weiter gespalten in Phosphorsäure und die Nucleïnbasen: Adenin, Hypoxanthin, Guanin. Zum Schlusse theilte Er das Ergebnifs der Analyse von Leukocyten aus der Thymusdrüse mit.

R. Lépine[1]) hat gezeigt, dafs unter gewissen Bedingungen *Pepton* in Berührung mit *Blut Zucker* liefert.

J. Seegen[2]) bezweifelt, dafs die *Umsetzung des Zuckers im Blute* ein normaler, an das Leben der Blutzellen gebundener Oxydationsprocefs ist, da sich der umgesetzte Zucker weder in Form von Milchsäure, noch als Kohlensäure nachweisen läfst. Zusatz von Chloroform ist für die Umsetzung ohne Einflufs, diese kann somit keine Function des lebendigen Blutes sein, sondern ist wahrscheinlich durch Fermente veranlasst. Das Ferment gelangt nicht von aufsen ins Blut und wird auch durch solche Temperaturen nicht zerstört, die sonst Fermente zerstören. Wahrscheinlich ist die beobachtete Zuckerumsetzung im Blute ein postmortaler Vorgang und damit fallen alle über Entstehen und Fehlen des glycolytischen Fermentes gemachten Annahmen Lépine's[3]).

V. Harley[4]) hat das *Verhalten des Zuckers im Blute* unter-

---

[1]) Compt. rend. 115, 304. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 758. — [3]) JB. f. 1891, 2375 f. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 336.

sucht und beobachtet, dafs beim Verweilen desselben im Blute ein Verlust des ersteren eintritt, der mit der Zeit, die vom Zuckerzusatze bis zur Coagulation des Blutes verstreicht, zunimmt; diese Erscheinung hängt nicht mit der Wirkung von Bacterien zusammen.

M. Arthus[1]) stellt auf Grund Seiner Untersuchungen über die *Glycolyse* im *Blute* folgende Sätze auf: Die Glycolyse im Blute ist eine Erscheinung chemischer Fermentwirkung, das glycolytische Ferment existirt nicht im kreisenden Blute, es bildet sich aufserhalb des Organismus aus den farblosen Blutkörperchen und scheint in Beziehung zu stehen zu dem extravasculären Leben dieser Zellen. Die Glycolyse vollzieht sich ausschliefslich aufserhalb der Gefäfse, wie die Gerinnung, mit der sie wichtige Analogien hat.

F. Kraus[2]) hat eine Untersuchung über die *Zuckerumsetzung* im *menschlichen Blute* aufserhalb des Gefäfssystems durchgeführt. Bei Versuchen, die glycolytische Kraft des Blutes an der aus dem Zucker abgespaltenen Kohlensäure zu messen, wurde festgestellt, dafs die Glycolyse im Blute aufserhalb des Gefäfsapparates in der That unter Kohlensäureabspaltung erfolgt. Das glycolytische Vermögen hängt von Bedingungen ab, die man nicht übersehen kann, es kann auch unter normalen Verhältnissen sehr gering sein. Die Glycolyse aufserhalb des Gefäfssystemes ist unabhängig vom Hämoglobin und dessen Umwandlungen. Aus dem mit Zucker bei Körpertemperatur digerirten Blute konnte eine mit Wasserdämpfen flüchtige reducirende Substanz nicht abgeschieden werden. Das glycolytische Vermögen des normalen menschlichen Blutes ist Schwankungen ausgesetzt, ebenso das Blut von Diabetikern. Wenn aber die Zuckerumsetzung im Blute von Gesunden und von Diabetikern in gleichem Umfange abläuft, dann entfallen alle anderweitigen Annahmen, die Lépine[3]) auf das vermeintliche Fehlen des glycolytischen Fermentes im Blute der Diabetiker hinsichtlich der Theorie dieser Stoffwechselkrankheit aufgebaut hat.

[1]) Compt. rend. 114, 605. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 1079. — [3]) JB. f. 1891, 2375 f.

Chr. Bohr[1]) zeigte, dafs sich im lebenden *Blute* der *specifische Sauerstoffgehalt*, das Verhältnifs zwischen Eisengehalt und Lichtabsorption nach der Formel $Fe = \alpha_{fe} E$, ferner zwischen specifischem Sauerstoffgehalt und Lichtabsorption nach der Formel $O = \alpha_{ox} E$ in verschiedenen Gefäfsbezirken und unter verschiedenen Zuständen desselben Thieres ändere.

F. Jolyet und C. Sigalas[2]) haben durch Versuche ermittelt, dafs der gröfsere *Absorptionscoëfficient* des *Blutes* für *Stickstoff* darauf beruht, dafs die Blutkörperchen gleich anderen festen Körpern eine gewisse Menge des Gases mechanisch festhalten.

N. Gréhant[3]) liefs, um das Gesetz der *Absorption des Kohlenoxyds vom Blute* eines lebenden Säugethieres zu ermitteln, Hunde ein Gemisch von Kohlenoxyd und Luft einathmen und untersuchte dann die Blutgase; es ergab sich, dafs die Blutkörperchen das Kohlenoxyd nach dem Dalton'schen Gesetze aufnehmen. Nach diesem letzteren sollten, wenn ein Thier eine halbe Stunde hindurch Luft mit $^1/_{10000}$ Kohlenoxyd athmet, 100 ccm Blut 0,55 ccm Kohlenoxyd enthalten; gefunden wurden 0,6 ccm. In einem mit Kohlenbriquettes geheizten Wagen wurde nach diesem Verfahren die *Luft* untersucht, sie enthielt $^1/_{20000}$ Kohlenoxyd.

E. Biernacki[4]) hat den Einflufs subcutan eingeführter grofser Mengen von 0,7 proc. *Kochsalzlösung* auf das *Blut* und die *Harnsecretion* studirt und gefunden, dafs, obgleich grofse Mengen dieser subcutan eingeführten Lösung gefahrlos sind, doch dadurch die normale morphologische und chemische Blutbeschaffenheit, sowie die chemischen Harnbestandtheile auf sechs bis acht Tage verändert werden.

Blachstein[5]) hat Untersuchungen über die *Verarmung des Peptonblutes an Kohlensäure* angestellt. Der Vorgang, der dem Blute die Gerinnbarkeit nimmt, hat nichts gemein mit dem, durch den der Kohlensäuregehalt erniedrigt wird; der geringere

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 758. — [2]) Compt. rend. 114, 686. — [3]) Daselbst, S. 309. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 44. — [5]) Daselbst, S. 671.

Gehalt des Peptonblutes hieran beruht nicht auf einer verminderten Fähigkeit, Kohlensäure zu absorbiren und auch nicht auf einem Trägerwerden des Stoffwechsels. — V. Grandis[1]) hat, gewissermafsen im Anschlufs an die Untersuchungen von Blachstein, ermitteln wollen, ob die innere Athmung nach der Peptonvergiftung unverändert bleibt. Unmittelbar nach der Pepton-einspritzung sinkt die Athemgröfse, der Sauerstoffverbrauch ist mehr herabgedrückt als die Kohlensäurebildung, in Anbetracht aller Umstände ist aber die Abnahme der Athemgröfse nicht bedeutend. Eine Stunde nach Einführung des Peptons ist die Athemgröfse der Norm nahe: sie hat sie entweder erreicht oder überschritten, der Kohlensäuregehalt des Blutes ist aber ebenso gering, wie in der ersten Minute nach der Peptoneinspritzung. Demnach kann der geringe Gehalt des Blutes am Gase nicht begründet sein in einer verminderten Befähigung des Organismus zur Kohlensäurebildung. Untersuchungen über die Mechanik des Gasaustausches in den Lungen lehrten, dafs in Folge des eingeführten Peptons sich ein Stoff bildet, der die basischen Eigenschaften der Blutflüssigkeit abschwächt.

O. Taussig[2]) hat *Blutbefunde* bei *acuter Phosphorvergiftung* mitgetheilt. Phosphor in toxischen Dosen bewirkt beim Menschen transitorische Vermehrung der rothen Blutkörperchen ohne Steigerung des Hämoglobingehaltes und eine wesentliche Verminderung der Leukocyten; beim Kaninchen erfolgt lediglich eine Steigerung der Leukocytenzahl, bei Hühnern findet enorme Zerstörung der rothen Blutkörperchen und bedeutende Leukocytose statt. Man darf daher nicht die bei der einen Blutart gewonnenen Erfahrungen ohne Weiteres auf die andere, speciell auf das *Menschenblut* übertragen.

A. Lazarus[3]) hat gefunden, dafs das *Blutserum* von Personen, die soeben *Cholera asiatica* überstanden hatten, sehr grofse Schutzkraft für Meerschweinchen gegen Choleraintoxication besitzt; einen therapeutischen Werth hat dieses Serum bei Thieren nur in beschränktem Mafse.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 671. — [2]) Daselbst 1892b, 661. — [3]) Daselbst, S. 1080.

H. Bertin-Sans und J. Moitessier[1]) haben die *Synthese* des *Oxyhämoglobins* aus *Hämatin* und einem Eiweifskörper versucht und sind der Meinung, dafs Ihnen dieselbe gelungen sei. Das Verfahren war folgendes: Blut oder Krystalle von Oxyhämoglobin wurden mit Aether coagulirt, das gewaschene Coagulum sodann mit Alkohol unter Zusatz von Weinsäure gekocht und filtrirt, später mit Aether versetzt, wodurch weifse Flocken eines Eiweifskörpers gefällt wurden, während Hämatin in Lösung blieb, welches durch Verdampfen zu gewinnen war. Löst man den gefällten Eiweifskörper in Wasser, setzt die saure alkoholische Hämatinlösung hinzu, verdünnt mit Wasser und neutralisirt langsam mit Sodalösung, so zeigt die Lösung das Spectrum des Methämoglobins; durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelammonium wird nach einander dasjenige des Oxyhämoglobins und des Hämoglobins erhalten; durch Behandeln mit Kohlenoxyd tritt das Kohlenoxyd-Hämoglobin-Spectrum zu Tage. Es scheint demnach, dafs sich unter den angegebenen Bedingungen die Synthese des Oxyhämoglobins vollzieht.

Ch. Bohr und S. Torup[2]) haben den *Sauerstoffgehalt der Oxyhämoglobinkrystalle* bestimmt. Die lufttrockenen Krystalle enthalten eine constante und sehr geringe Menge von Sauerstoff, geringer als diejenige, welche das gleiche Pulver in Lösung aufzunehmen vermag.

Chr. Bohr[3]) unterscheidet im Hundeblut-Hämoglobin vier *Oxyhämoglobine*: α, β, γ, δ, die 0,4, 0,75, 1,5 und 3 ccm Sauerstoff pro Gramm aufnehmen. Die Dissociationscurven von α-, γ- und δ-Oxyhämoglobin laufen sichtlich parallel. Bezüglich der aus dem Hundeblut gewonnenen Oxyhämoglobinkrystalle ist sicher, dafs die Verhältnisse zwischen absorbirtem Sauerstoff und Trockenrückstand, zwischen Eisen und Lichtabsorption schwankende sind. Es ergab sich, dafs ein aus verschiedenen Blutproben dargestelltes Hämoglobin ein Product ist, das, von der Lage der Absorptionsstreifen abgesehen, in gar keinem wesentlichen Cha-

[1]) Compt. rend. **114**, 922. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 821. — [3]) Daselbst, S. 486.

rakterzuge constant ist. Es scheint somit, dafs das gewöhnliche *Hämoglobin* eine Mischung verschiedener ungleichartiger Hämoglobine ist.

Derselbe [1]) hat Seine [2]) Untersuchungen über *Verbindungen* des *Blutfarbstoffes mit Kohlensäure* fortgesetzt, deren Entstehung und Dissociationscurven Er nun ausführlich mittheilt. Wenn dem Hämoglobin gleichzeitig neben Kohlensäure auch Sauerstoff dargeboten wird, so wird die Menge der an dasselbe gebundenen Kohlensäure von dem Sauerstoff nicht beeinflufst. Versuche über Dissociation des Natriumdicarbonates ergaben Folgendes: eine 0,1 resp. 0,2 procentige Lösung von kohlensaurem Natrium bindet bei 20° unter Zufuhr von Kohlensäure von 87 bis 289 mm Partialdruck gleichviel Kohlensäure, bei 0,6 mm Kohlensäuredruck schon vier Fünftel der bei höherem Druck gebundenen Menge. Da die Kohlensäurespannung im Blute nicht unter einige Millimeter fällt, spielt die einfache Dissociation des Natriumcarbonates keine Rolle bei den Schwankungen in den Kohlensäuremengen des Blutes. Das Blut vermag mit Hülfe seines Gehaltes an Natriumdicarbonat bedeutende Mengen dissociabler Kohlensäure zu enthalten, selbst wenn die Spannung dieses Gases nur $^1/_5$ mm ist.

P. Dittrich [3]) hat Versuche mit *methämoglobinbildenden Giften* angestellt, die folgende Resultate ergaben: Die Bildung des *Methämoglobins* aus Oxyhämoglobin ist kein Oxydationsvorgang, sie kann in Lösung durch Wärmezufuhr allein erfolgen; Verdünnung begünstigt die Umwandlung nur durch Lösung intact gebliebener Blutkörperchen. Zufuhr von Sauerstoff beschleunigt die Methämoglobinbildung nicht, bei Ueberführung von Hämoglobin in Methämoglobin durch Oxydationsmittel tritt Oxyhämoglobin als Zwischenglied auf. Bei Einwirkung reducirender, methämoglobinbildender Substanzen auf sauerstofffreie Hämoglobinlösung bleibt die Methämoglobinlösung entweder aus, oder, falls sie eintritt, erscheint auch hier das Oxyhämoglobin als

[1]) Chem. Centr. 1892a, 672. — [2]) JB. f. 1890, 2242. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 222.

Zwischenglied. Die Annahme, dafs Blutkörperchen lösende Substanzen die Symptome der Methämoglobinämie hervorrufen, entspricht nicht den Thatsachen. Frei im Blute gelöstes Methämoglobin verschwindet rasch aus dem Kreislaufe, die Lösung der Blutkörperchen ist daher einer Anhäufung von Methämoglobin im Blute ungünstig. Die Methämoglobinämie tritt bei solchen Giften am deutlichsten auf, die auf den Blutfarbstoff wirken, ohne das Stroma zu verändern. Bei geringem Methämoglobingehalte des Blutes ist eine Wiederherstellung des normalen Zustandes möglich, bei schwerer Blutveränderung dagegen können die mit Methämoglobin beladenen Blutkörperchen nachträglich zu Grunde gehen.

F. Heim[1]) hat die sich blau färbende Substanz der *Crustaceen*, welche Frédéricq[2]) *Hämocyanin* genannt hat, untersucht und ist dabei zu abweichenden Resultaten gelangt. Das Hämocyanin ist nicht die einzige albuminoïde Substanz im Blute der Crustaceen, dasselbe enthält auch Serin und Paraglobulin, daher läfst sich dieser Körper durch Dialyse nicht rein darstellen, man erhält nur eine Mischung der blauen Substanz mit sehr viel Serin, aus dem beim Behandeln mit Salzsäure ein metallhaltiger, krystallisirter Körper nicht erhalten wurde. Das Kupfer kann nicht einen wesentlichen Bestandtheil des Hämocyanins bilden, weil es ungefähr bei der Hälfte der untersuchten Crustaceen fehlte. Bestimmungen des Sauerstoffs im Crustaceenblute ergaben, dafs dasselbe nicht mehr davon enthält, als Wasser. Es ist bisher nicht gelungen, das Hämocyanin rein abzuscheiden, man darf daher an der albuminoïden Natur desselben zweifeln; es unterscheidet sich vom Hämoglobin dadurch, dafs es kein Metall enthält, dafs es fast keinen Sauerstoff absorbirt und dafs es sich mit dem Kohlenoxyd nicht verbindet.

L. Frédéricq[3]) erklärt die abweichenden Resultate von Heim damit, dafs dieser nicht mit Polypen, sondern mit Crustaceen experimentirt hat.

---

[1]) Compt. rend. 114, 771. — [2]) JB. f. 1890, 2244. — [3]) Compt. rend. 115, 61.

L. Cuénot[1]) hat zur Bestimmung des respiratorischen Werthes des *Hämocyanins* das Blut von *Helix pomatia* untersucht; dasselbe absorbirt mehr Sauerstoff als das gleiche Volumen Wasser unter gleichen Bedingungen. Er ist daher der Ansicht, dafs dem Hämocyanin entschieden eine Bedeutung für die Respiration zukommt.

A. B. Griffiths[2]) hat das aus dem Blute von *Homarus, Sepia* und *Cancer* dargestellte *Hämocyanin* der Elementaranalyse unterzogen. Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{867}H_{1363}N_{223}CuS_4O_{258}$.

Derselbe[3]) hat aus dem Blute von *Sabella* das *Chlorocruorin* abgeschieden und analysirt; es ist nach der Formel $C_{560}H_{845}N_{143}FeS_3O_{167}$ zusammengesetzt und verhält sich dem Hämoglobin ähnlich, z. B. liefert es bei der Behandlung mit Alkalien und Säuren Hämatin und eine Eiweifssubstanz. Die *Blutasche* von *Sabella* ist, wie folgt, zusammengesetzt:

Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	Cl
0,18	3,42	1,22	4,03	45,23	4,56	2,10	39,26

Derselbe[4]) hat aus dem Blute von *Pinna squamosa* eine dem Hämoglobin und Hämocyanin ähnliche Substanz abgeschieden, die Er *Pinnaglobin* nennt; die Elementaranalyse dieser Substanz führte zu der Formel $C_{724}H_{985}N_{183}MnS_4O_{210}$. Das Pinnaglobin verbindet sich mit Sauerstoff, Methan, Acetylen und Aethylen, dagegen nicht mit Stickoxyd und Kohlenoxyd, es ist linksdrehend, giebt kein Absorptionsspectrum. Die *Blutasche* von *Pinna squamosa* hat folgende Zusammensetzung:

MnO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	Cl
0,19	3,70	1,83	4,86	44,02	4,79	2,73	37,88

Derselbe[5]) hat aus dem Blute von *Patella vulgata* ein farbloses, metallfreies Globulin abgeschieden, das Er *Achroglobin* nennt; dasselbe hat wie das Hämoglobin respiratorische Function, es ist nach der Formel $C_{523}H_{761}N_{196}SO_{140}$ zusammengesetzt.

---

[1]) Compt. rend. 115, 127. — [2]) Daselbst 114, 496. — [3]) Daselbst, S. 1277. — [4]) Daselbst, S. 840. — [5]) Daselbst 115, 259.

Derselbe[1]) hat aus dem Blute der *Chitonen* ein respiratorisches Globulin von der Zusammensetzung $C_{621}H_{814}N_{175}SO_{169}$ abgeschieden, das Er *β-Achroglobin* nennt.

Derselbe[2]) hat aus dem Blute von *Ascidia*, *Molgula* und *Cynthia* ein respiratorisches Globulin, das *γ-Achroglobin*, abgeschieden, dasselbe ist nach der Formel $C_{721}H_{915}N_{194}SO_{183}$ zusammengesetzt.

Derselbe[3]) hat aus dem Blute einiger Würmer einen rothen Farbstoff mit respiratorischen Eigenschaften abgeschieden, den Er *Hermerythrin* nennt; dieser Farbstoff ist nach der Formel $C_{427}H_{761}N_{135}FeS_2O_{153}$ zusammengesetzt.

Derselbe[4]) hat das von Mac Munn[5]) bei gewissen Echinodermen aufgefundene *Echinochrom* untersucht; die Analyse führte zu der Formel $C_{102}H_{99}N_{12}FeS_2O_{12}$. Das Echinochrom verhält sich ähnlich dem Hämoglobin, beim Kochen mit Mineralsäure wird es gespalten in Hämatoporphyrin, Hämochromogen und Schwefelsäure.

J. J. Abel[6]) hat Bemerkungen über die *thierischen Melanine* und das *Hämosiderin* veröffentlicht. Die thierischen Farbstoffe sind in zwei Gruppen zu theilen, in die Blutfarbstoffe und ihre Abkömmlinge, sowie in die Gewebsfarbstoffe, zu denen Pigmente der Haut und Haare gehören. Beim Austritt von Blut in die Gewebe spaltet sich das Hämoglobin in Eiweifs und Bilirubin, dabei treten schwarze Körner auf, die mit Salzsäure und Ferrocyankalium blau werden. Für diese Körner den Namen eisenhaltige Melanine einzuführen, ist unrichtig, da eisenhaltige Pigmente mit diesen Reagentien keine Eisenreaction zeigen; auch der Name *Hämosiderin* ist nicht zweckmäfsig. Glycogen und thierisches Gummi geben in alkalischer Lösung mit Eisenoxydsalzen eisenhaltige Niederschläge, aus denen sich das Eisen nicht vollständig entfernen läfst.

S. M. Lukjanow[7]) hat Versuche über die *Gallenabsonderung* bei vollständiger *Inanition* angestellt.

[1]) Compt. rend. **115**, 474. — [2]) Daselbst, S. 738. — [3]) Daselbst, S. 669. — [4]) Daselbst, S. 419. — [5]) Quart. Journ. Microscop. Science 1885. — [6]) Ber. (Ausz.) 1892, 338. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. **16**, 87.

R. Anselm[1]) hat die *Eisenausscheidung durch die Galle* studirt. Ein 20,5 kg schwerer Hund mit completer Gallenblasenfistel schied in 24 Stunden durchschnittlich 0,38 mg Eisen aus. 100 ccm Galle eines im Stoffwechselgleichgewichte befindlichen Hundes enthielten 0,38 mg Eisen. Die Galle betheiligt sich nicht an der Ausscheidung der durch subcutane oder stomachale Einverleibung in den Organismus gebrachten organischen und anorganischen Eisenverbindungen. Bei Beurtheilung des Verbleibens eines Eisenmittels kann man die Gallenausscheidung völlig vernachlässigen, es bleibt für die Beurtheilung der Resorption eines Präparates nur die Untersuchung des Harns übrig. Hämol und Hämogallol zerlegen sich wie Hämoglobin, wahrscheinlich nach ihrer Resorption im Darmcanal, in einen gefärbten, eisenfreien und einen ungefärbten, eisenhaltigen Atomcomplex, letzterer geht nicht oder doch nur in Spuren durch die Galle fort, ersterer aber wohl ausschliefslich durch dieselbe in Form von Gallenfarbstoff.

L. Jankau[2]) hat durch Versuche an Kaninchen und Hunden nachgewiesen, dafs *Cholesterin* vom Darm und vom Unterhautzellgewebe aus *resorbirt* wird und dafs die in den Thierkörper eingebrachte Substanz nicht wieder durch die Galle ausgeschieden wird; dasselbe ist auch sechs Stunden nach der Einführung nicht in vermehrter Menge im Blute nachzuweisen. Auch Calciumverbindungen werden nicht wieder durch die Galle ausgeschieden. Demnach gewinnt eine Behauptung Frerich's, wonach die Kalkvermehrung bei Gallensteinen ein Product der Gallenblasenwandung sei, an Wahrscheinlichkeit.

Lassar-Cohn[3]) hat nachgewiesen, dafs in der *Kindergalle* eine sehr geringe Menge von *Myristinsäure* enthalten ist.

Derselbe[4]) hat die Ergebnisse einer Untersuchung über die *Cholalsäure* und einige Derivate derselben mitgetheilt. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cholalsäure entsteht eine amorphe, chlorhaltige Säure, die 33,6 Proc. Chlor und

---

[1]) Chem. Centr. 1882b, 486. — [2]) Daselbst 1892a, 38. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 67. — [4]) Daselbst 16, 488; Ber. 1892, 803.

8,2 Proc. Sauerstoff enthält, mithin für die Existenz einer Carboxylgruppe in der Cholalsäure sprechend. Gegen schmelzendes Aetzkali ist die Cholalsäure ziemlich beständig, erst bei 245° findet Einwirkung statt und dann entsteht eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_3$, deren weitere Untersuchung unterblieb, weil keinerlei krystallisirte Derivate daraus zu erhalten waren. Durch Oxydation der Cholalsäure mit Brom und Wasser oder mit Chromsäure in einer Eisessiglösung wurde *Dehydrocholsäure* dargestellt, deren Analyse zu der Formel $C_{24}H_{34}O_5$ führte, wonach der Cholalsäure die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ zukommt. Die Dehydrocholsäure ist eine schwache Säure, durch Kochen mit Salzsäure wird sie nicht verändert, mit Phosphorpentachlorid behandelt liefert sie eine Verbindung $C_{24}H_{32}O_3Cl_2$, welche *Dichlorisodehydrocholal* genannt wird, aus diesem wurde durch Behandeln mit Schwefelsäure das *Isodehydrocholal*, $C_{24}H_{34}O_5$, und *Monochlordehydrocholalsäure*, $C_{24}H_{33}O_4Cl$, erhalten, welche bei der Reduction mit Jodwasserstoff Dehydrocholsäure lieferte. Sowohl Dehydrocholsäure als auch Cholalsäure werden schon beim Erwärmen mit Alkohol sehr leicht esterificirt.

A. R. Leeds[1]) hat eine Untersuchung über die *Proteïde* der *Kuhmilch* ausgeführt und zwar unter Anwendung eines Chamberlain-Pasteur-Filters. Alles *Caseïn* und der gröfste Theil des *Lactoproteïns* werden vom Filter zurückgehalten, beide Substanzen sind in der Milch im colloïdalen Zustande, nur das stärkeverflüssigende Ferment, die Galactozymase, ist in wahrer Lösung und geht durchs Filter. Das Caseïn scheint mit Alkali, wahrscheinlich auch mit Kalk und Phosphorsäure verbunden zu sein. Aufser dem Ferment sind noch Salze und gewisse Verbindungen der Phosphorsäure gelöst. Bei der Sterilisation wird das Ferment und ein Theil des Lactoproteïns coagulirt, das Caseïn wird durch Hitze nicht coagulirt, aber gegen Fermente widerstandsfähiger. Die schwere Verdaulichkeit der Proteïnstoffe macht auch die Fettkügelchen schwieriger verdaulich. Das jetzt geübte Sterilisiren der Milch hat daher seine Schattenseiten.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 89.

J. S. Edkins[1]) hat die *Veränderung des Caseïns durch Pankreas- und Labextract* studirt. Die Fähigkeit des Pankreasextractes, die *Milch* zum Gerinnen zu bringen und das Caseïn so umzuwandeln, dafs es in der Hitze gerinnt *(Metacaseïnreaction)*, wird durch Fermente veranlafst. Weder das proteolytische, noch das caseïnverändernde Ferment wird durch Säure vollkommen zerstört, wohl aber zerstört Natronlauge das letztere bei 38°. Frische, kräftige Pankreasextracte erzeugen die Metacaseïnreaction nicht, weil der proteolytische Vorgang das Caseïn verändert. Pankreasextract bringt unter günstigen Bedingungen, ähnlich dem Lab, die Milch zum Gerinnen, es mufs aber dabei ein bestimmtes Verhältnifs zwischen Extract- und Milchmenge eingehalten werden. Wenn Pankreasextracte die Milchgerinnung nicht hervorrufen, so kann dies durch Zusatz von Neutralsalzen bewerkstelligt werden, welche die Wirkung des caseïnumwandelnden Fermentes begünstigen. In einer Lösung von reinem Caseïn erzeugt Pankreasextract bei 40° nie ein Gerinnsel, wenn man jedoch dieselbe in Kalkwasser mit Phosphorsäure genau neutralisirt, so erzeugt Pankreasextract Gerinnung. Auch geringe Mengen von Labferment rufen bei der Milch Metacaseïnreaction hervor. Das *Metacaseïn* ist ein Endproduct des Processes, welches dem *Tyreïn* (durch Einwirkung von Labferment auf das Caseïn der Milch entstehender Eiweifsstoff) nahe steht.

Wasileff[2]) hat Versuche über den Unterschied der *Nährwirkung roher und gekochter Milch* angestellt; dieselben haben ergeben, dafs die Ausnutzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile und des Fettes in der ungekochten Milch günstiger ist als in der gekochten.

E. Koefoed[3]) hat die *Säuren der Butter* untersucht und ist zu folgenden Schlufsfolgerungen gelangt: Diejenigen Säuren, welche nicht der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ angehören, sind: die Oelsäure, eine *Säure* von der Formel $C_{15} H_{28} O_4$ und wahrscheinlich eine *Säure* $C_{29} H_{64} O_5$ (Oxyölsäure). Diejenigen von der Zusammen-

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 95. — [2]) Daselbst, S. 490. — [3]) Biederm. Centr. 1892, 202.

setzung $C_nH_{2n}O_2$ sind die normalen Bestandtheile der Butter, und zwar von C_4 bis C_{18} alle Säuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen. 100 Thle. der Säuren der Butter enthalten 66 Thle. der Reihe $C_nH_{2n}O_2$, vom Rest ist mehr als ein Drittel Oelsäure. Die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ sind ungefähr in folgenden Mengenverhältnissen (Procente der Gesammtsäuremenge) vorhanden:

Stearinsäure	2	Caprinsäure	2
Palmitinsäure	28	Caprylsäure	0,5
Myristinsäure	22	Capronsäure	2
Laurinsäure	8	Buttersäure	1,5

W. Johnstone[1]) hat unter den mit Wasserdämpfen *flüchtigen Fettsäuren der Butter Pseudoölsäure* und *Myristinsäure* nachgewiesen. H. Droop Richmond[2]) hält diese Angaben durch Johnstone's Versuche für nicht bewiesen.

Fr. Jos. Herz[3]) hat in *Milch* und *Molkereiproducten* eine Substanz gefunden, welche sich gegenüber dem Jod so wie *Amyloïd* verhält.

E. Heufs[4]) ist durch Versuche über die *Reaction des Schweifses* zu folgenden Ergebnissen gelangt: Der Schweifs des gesunden Menschen reagirt in der Ruhe sauer, bei profuser Secretion wird derselbe neutral, ja sogar alkalisch. Stagnirender Schweifs wird durch Zersetzung alkalisch. Von der Schweifsreaction ist zu trennen eine der Oberhaut des ganzen Körpers eigene, bis in die basale Hornschicht und die Stachelschicht reichende saure Reaction, wobei eine absolute Hautacidität von einer relativen zu unterscheiden ist. Oberhaut und Schweifsreaction sind bis zu einem gewissen Grade von einander unabhängig, selbst bei alkalischem Schweifse kann die Oberhaut bis in die Tiefe sauer reagiren. Der normale Hautschweifs ist das Product aus einem wenig sauren, wahrscheinlich schwach alkalischen Schweifsdrüsensecret und einem sauren Oberhautsecret; die Stärke der sauren Reaction hängt von den quantitativen Schwankungen beider Schweifscomponenten ab.

---

[1]) Chem. News 66, 188. — [2]) Daselbst, S. 235. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1594. — [4]) Chem. Centr. 1892 b, 799.

C. Posner[1]) hat neuerdings bestätigt, dafs der *Propepton*gehalt des menschlichen *Samens* von der Gegenwart der Samenfäden unabhängig ist. Es wurde eine durch Punction entleerte Spermatocelenflüssigkeit mit vielen unbeweglichen Samenfäden untersucht, das klare Filtrat gab sämmtliche Eiweifsreactionen, die Biuretprobe fiel erst nach dem Erwärmen positiv aus. Nach dem Kochen mit Kochsalz erfolgte keine Eiweifsreaction mehr. Zweifellos wird das Propepton erst seitens der accessorischen Drüsen dem Sperma zugeführt. Die untersuchte Flüssigkeit war frei von dem Secrete dieser Drüsen.

W. Roberts[2]) bespricht die Entwickelung des *Säugethierharnes* mit Berücksichtigung der vergleichenden Physiologie der Harnsäure.

W. Cohnstein[3]) hat den *Einflufs einiger edler Metalle auf die Nierensecretion* untersucht.

H. Dreser[4]) hat Untersuchungen über *Diurese und ihre Beeinflussung durch pharmakologische Mittel* angestellt; dieselben stützen sich auf van't Hoff's[5]) Theorie der Lösungen. Aus den nach der Gefrierpunktsmethode bestimmten Daten läfst sie die von der Niere geleistete osmotische Arbeit in mechanischem Mafse berechnen. Die Diuretica *Caffeïn* und die Salze wirken direct auf den Wasser secernirenden Apparat der Niere; beim ersteren sank die osmotische Spannung des Secrets stets unter die des Blutes, ein Beweis für eine wirkliche Drüsenthätigkeit. Bei der Salzdiurese kam dies nur dann vor, wenn gleichzeitig das Thier nach Bedarf Wasser trinken konnte.

G. Rüdel[6]) hat den *Einflufs der Diurese auf die Reaction des Harns* untersucht. Zunahme der Harnsecretion liefs eine Abnahme der sauren Reaction bis zum Uebergang in die neutrale oder alkalische beobachten. Der Harn war normal. Je lebhafter die Niere beim Säugethiere arbeitet, desto mehr wird die Reaction des Harns jener des Blutes sich nähern.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 759. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 1065. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 337. — [4]) Daselbst 1892a, 1001. — [5]) JB. f. 1887, 189 f. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 336.

J. Horbaczewski[1]) hat als Ergebnifs Seiner Untersuchungen über die *Bildung der Harnsäure* und der *Xanthinbasen*, sowie die *Entstehung* der *Leucocyten* im *Säugethierorganismus* Folgendes mitgetheilt: 1. Bildung der Harnsäure und der Xanthinbasen aus der Milzpulpa. Wird Milzpulpa einer gelinden Fäulnifs unterworfen, so entsteht Xanthin und Hypoxanthin, wird dieselbe mehrere Stunden lang mit frischem Blute digerirt, erhält man Harnsäure. Bei der Digestion von Nucleïn aus Milzpulpa mit Blut bis zur beginnenden Fäulnifs wurde Harnsäure erhalten. 2. Bildung der Harnsäure aus anderen Organen. In 80 Versuchen, mit den verschiedensten Organen und Geweben angestellt, wurde, die Sehnen ausgenommen, bei der Digestion mit Blut Harnsäure erhalten. 3. Harnsäurebildung im Säugethierorganismus in der Norm. Nach Einführung von Milznucleïn wurde sowohl beim Kaninchen als auch beim Menschen Zunahme der Harnsäure constatirt. Die letztere kann nun auch in der Norm aus Nucleïn resp. aus Leukocyten hervorgehen. Nach reichlicher Zufuhr stark eiweifshaltiger Nahrung stieg die Harnsäureausscheidung und die Zahl der Leukocyten im Blute war vermehrt. Bei Aufnahme von vegetabilischer Nahrung trat Vermehrung der Harnsäureausscheidung nicht ein und es blieb auch die Verdauungsleukocytose aus. 4. Harnsäureausscheidung unter dem Einflusse einiger Gifte. Chinin bewirkte Verminderung der Leukocyten und der Harnsäure, Atropin Vermehrung der Leukocyten und Verminderung der Harnsäure, Pilocarpin Verminderung der Leukocyten und Vermehrung der Harnsäure, Antipyrin und Antifebrin Vermehrung der Leukocyten und Verminderung der Harnsäure. 5. Harnsäurebildung in pathologischen Zuständen. Vermehrung der Harnsäureausscheidung besteht bei Leukämie, den acuten, fieberhaften Krankheiten, der Inanition, bei verschiedenen Kachexieen, im Anfangsstadium der Lebercirrhose, bei ausgedehnten Verbrennungen der Haut. Horbaczewski findet in allen diesen Fällen die Harnsäurevermehrung in Uebereinstimmung mit der Anschauung, dafs die Harnsäure aus zerfallendem Nucleïn her-

[1]) Biederm. Centr. 1892, 754.

vorgehe. 6. Zur Kenntnifs der *Leukocyten*. Die Einführung von 5 bis 5,5 g Nucleïn beim Hungernden bedingt beträchtliche Zunahme der Leukocyten. 7. Harnsäurediathese und Xanthinbasendiathese. Horbaczewsky hält die Anschauung für berechtigt, dafs sich auch im Organismus statt Harnsäure Xanthinkörper vermehrt bilden können, wenn nicht die erforderlichen Bedingungen für die Oxydation des Nucleïns vorhanden sind, sondern nur für seinen Zerfall, wie z. B. beim Zerfall von Eiterzellen in abgeschlossenen Höhlen. In diesem Sinne spricht Er von einer *Xanthinbasendiathese*, welche bei der giftigen Wirkung der Xanthinbasen von klinischer Bedeutung sein könne.

F. Mareš[1]) erhebt gegenüber Horbaczewski den Prioritätsanspruch in Bezug auf die von dem Letzteren[2]) aufgestellte Theorie der *Harnsäurebildung* im Säugethierorganismus.

K. Glaser[3]) hat den Einflufs *alkoholischer Getränke* auf das *Harnsediment* untersucht. Alkoholische Getränke wirken schon in verhältnifsmäfsig geringer Menge reizend auf die Nieren, es kommt zur Auswanderung von Leukocyten und zur Bildung von Cylindern, auch wird ein an Harnsäure und Oxalat reiches Sediment gebildet.

T. C. van Nuys und R. E. Lyons[4]) haben Untersuchungen über die *Kohlensäure des Harns* ausgeführt, deren Resultate Sie zu folgenden Schlüssen führten: 1. Gebundene Kohlensäure ist nicht ein gewöhnlicher Bestandtheil des normalen Harnes. 2. Tritt derartige Kohlensäure im Harne auf, so rührt dies von der übermäfsigen Alkalinität des Blutes her. 3. Die Alkalinität des normalen Harnes dürfte von den zwei- oder dreibasischen Phosphaten des Kaliums und Natriums, sowie von den normalen Uraten stammen.

G. Gumlich[5]) hat eine ausgedehnte Untersuchung über die *Stickstoffausscheidung* im *Harn* ausgeführt, bei welcher der Gesammtstickstoff, der Ammoniakstickstoff, der Stickstoff der durch

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 101. — [2]) Vgl. JB. f. 1891, 2305. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 40. — [4]) Am. Chem. J. 14, 14. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 10.

Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Verbindungen bestimmt wurde, demnach derjenige der Extractivstoffe berechnet werden konnte. Verwendet wurde der Harn von Gesunden bei verschiedener Nahrung wie derjenige von Kranken, und zwar kamen in Betracht: fieberhafte Krankheiten und chronische daneben. Die Menge der Ausscheidung des Stickstoffes der Extractivstoffe scheint in directer Beziehung zu stehen zu der Gröfse des Zerfalles vom Körpereiweifs. Die Ausscheidung von Extractivstoffen ist sowohl bei Gesunden als bei Kranken vermehrt, wenn das Körpergewicht schnell abnimmt. Das Fleischeiweifs der Nahrung vermehrt sich bei Gesunden wie bei Diabetikern absolut nur wenig, relativ gar nicht. Demnach liefert der Zerfall stickstoffhaltiger Gewebsbestandtheile relativ mehr Extractivstoffe, als derjenige von stickstoffhaltigen Nahrungsstoffen, diese letzteren fallen den zersetzenden Kräften vollständiger anheim, als die ersteren.

P. Carles[1]) will die Frage beantworten, in welchem Zustande die *Phosphorsäure im Harne* vorkommt. Der Harn ist abgesehen von seltenen pathologischen Fällen, in der Blase sauer und zwar in Folge der Resorption von Fleischmilchsäure, Hippursäure, Oxalsäure und Harnsäure. Diese Säuren sind als Salze im Blute enthalten und werden ihm durch die Nieren entzogen; ebenso verhält es sich mit der Phosphorsäure, aber die Zersetzung der Phosphate geschieht erst in der Blase durch die genannten Säuren; aus drei- und zweibasischen Phosphaten entstehen dann zwei- und einbasische. In der gesunden Harnblase bleibt das Salzgemisch einen Augenblick im Gleichgewicht, dann beginnt die Wirkung der Mikroorganismen, die sich in den Harnwegen, Nachtgeschirren und in der Luft finden, es entsteht kohlensaures Ammon, der Harn wird alkalisch, die Phosphate gehen in neutrale und dreibasische Verbindungen über. Die Phosphorsäure vertheilt sich auf lösliche Verbindungen mit Kalium, Natrium und Ammonium, auf unlösliche mit Calcium und Magnesium. In Krankheitsfällen kann die geschilderte Umwandlung der Phosphate schon in der Blase stattfinden.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 88.

L. Bournett[1]) hat die *Beziehung der Harnchloride bei der Hypersecretion des Magens und bei Magenkrebs* studirt. Bei andauernder Hypersecretion des Magens steigt der Harnstoffgehalt, sinkt der Salzgehalt; Art der Nahrung, Erbrechen u. a. m. beeinflussen diese Veränderungen. Das Verhältnifs der Salze zum Harnstoff ist stets gröfser als in der Norm; fehlt freie Salzsäure, wie beim Magenkrebs, so ist dasselbe umgekehrt, wenn es sich nicht um eine carcinomatöse Pylorasstenose handelt; bei dieser steigt das Verhältnifs der Salze zum Harnstoff unter Umständen über das physiologische Mafs.

Katz[2]) theilte über die Beziehungen der *Chlorausscheidung* zu *Magenerkrankungen* Folgendes mit: Die bei Gesunden und Kranken gefundenen relativen Zahlen für Harnstoff und Kochsalz lehren, dafs die eine Chlorausscheidung im Harn bedingenden Momente mit der Magensecretion sehr lose zusammenhängen. Bei Gesunden beträgt das Verhältnifs von Harnstoff zu Kochsalz 1 : 1,54, Schwankungen zwischen 1,5 und 2,5 sind als physiologisch zu bezeichnen. Abnorm hoch ist das Verhältnifs bei Exsudation von Flüssigkeit in eine Körperhöhle oder bei Retention derselben im Organismus. Auch bei Magenkrankheiten hängt die Chlorausscheidung von allgemeinen Stoffwechselveränderungen ab. Bei Carcinoma ventriculi tritt dann verringerte Chlorausscheidung auf, wenn Exsudatbildungen als Complicationen auftreten. Daher kann aus Veränderungen des Chlorgehaltes im Urin nicht auf das Verhalten der Salzsäuresecretion geschlossen werden.

G. St. Johnson[3]) wendet Sich gegen Huppert, der in Seinem Werke: Analyse des Harns die von Ihm angegebene Methode zur Entfernung aller reducirenden Körper, den Zucker ausgenommen, aus jenem als unbrauchbar erklärt, indem Er bemängelt, dafs Huppert zur Entfernung des überschüssigen Quecksilbers Schwefelwasserstoff verwendet. Der Schwefelwasserstoff erzeugt, wenn er auf den Harn einwirkt, reducirende Substanzen, man mufs daher das überschüssige Quecksilber durch

[1]) Chem. Centr. 1892a, 540. — [2]) Daselbst 1892b, 1080. — [3]) Chem. News 66, 91.

Zusatz einer genügenden Menge von wässerigem Ammoniak ausfällen.

E. Salkowski und M. Jastrowitz[1]) haben im *Harne* eines Morphinisten eine neue, bisher nicht beobachtete *Zuckerart* aufgefunden, welche ein bei 159° schmelzendes Osazon lieferte.

E. Salkowski[2]) hat bei weiterer Untersuchung erkannt, dafs dieser Zucker eine *Pentose*, vermuthlich *Xylose* ist.

W. Ebstein[3]) theilte mit Rücksicht auf die Beobachtung von Salkowski und Jastrowitz mit, dafs nach Einverleibung von *Pentaglycosen* dieselben durch den Harn ausgeschieden werden.

E. Salkowski[4]) bemerkte dazu, dafs es zur Zeit Seiner ersten Publication bereits aufser Zweifel war, dafs es sich um Pentosen handle und zwar möglicherweise um *Xylose*; Er beschreibt ein Verfahren zum Nachweis von Pentosen im Harne.

F. Obermeyer[5]) hat im *Harne* von Ikterischen ausnahmslos *Nucleoalbumin* gefunden, ebenso auch von an Diphtherie und Scharlach erkrankten Kindern. Er unterscheidet eine vesicale und eine renale Form der *Nucleoalbuminurie*, fraglich ist die hämatogene und inogene Form. Die renale Form wird durch die Schädigung der Nierenepithelien bedingt.

Gaube[6]) nimmt gegenüber der gewöhnlichen Albuminurie eine bestimmte, *Albuminaturie* genannte Form an; bei dieser enthält der Harn eine durch Hitze fällbare Verbindung von Albumin mit Phosphorsäure und Kalk. Das Drehungsvermögen dieses *Calciumalbuminphosphates* beträgt —92°. Albuminaturie soll entstehen, wenn der Organismus eine bedeutende Menge Phosphorsäure ausnutzt oder in Bewegung bringt. Gaube unterscheidet eine vorübergehend physiologische und eine dauernde Albuminaturie.

L. Zoja[7]) bespricht die charakteristischen Merkmale des *Uroërythrins* und des *Hämatoporphyrins* im *Harne*. Die Uroerythrinurie hängt wahrscheinlich stets von einer Leberaffection

---

1) Chem. Centr. 1892a, 951. — 2) Ber. 1892, 870. — 3) Chem. Centr. 1892b, 483. — 4) Daselbst. — 5) Daselbst 1892a, 322. — 6) Daselbst, S. 675. — 7) Daselbst 1892b, 748.

ab. Das Hämatoporphyrin des Harnes ist identisch mit dem durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf Hämatin erhaltenen Hämatoporphyrin [1]). Mac Munn's [2]) Hämatoporphyrin ist in der Regel ein Gemisch von Urobilin und Hämatoporphyrin. Enthält der Harn Hämatoporphyrin, so findet man stets eine Affection der Leber allein, oder gleichzeitig mit einer Läsion anderer der Hämatopoiesis gewidmeten Organe.

O. Hammarsten [3]) fand in vier Fällen in weinroth gefärbten *Harnen* geisteskranker Frauen *Hämatoporphyrin* [1]). In einem solchen fand sich neben dem Hämatoporphyrin ein rother, zum Theil in Hämatoporphyrin überführbarer rothbrauner Farbstoff, dann Urobilin, endlich ein Chromogen eines Farbstoffes der Urobilingruppe und ein Chromogen, das mit Salzsäure einen rosarothen Farbstoff lieferte. Im zweiten indicanreichen Harne fand sich neben Hämatoporphyrin ein rothbrauner, der Urobilingruppe nicht angehörender Farbstoff und Urobilin. Der dritte Harn enthielt Hämatoporphyrin, das mit dem Nencki'schen [1]) identisch war, ferner Urobilin, den normalen, gelben Farbstoff und einen rothbraunen, im Spectrum indifferenten Farbstoff. Ein Theil des Hämatoporphyrins wurde krystallinisch erhalten. In allen vier Fällen war Sulfonal längere Zeit genommen worden, bei fortdauerndem Aussetzen dieses Mittels erlangte der Harn vorübergehend normale Farbe, die jedoch bei neuerlicher *Sulfonal*darreichung wieder in Weinroth überging. Zwischen Sulfonalgebrauch und *Hämatoporphinurie* scheint demnach ein Zusammenhang zu bestehen.

A. F. Jolles [4]) theilte mit, dafs die rothbraune Farbe des *Harnes* nach *Sulfonalintoxication* von einem Gehalte an *Hämatoporphyrin* [1]) herrührt. Der Harn enthält dann immer etwas unverändertes Sulfonal, Spuren von Eiweifs und renale Elemente.

W. J. Smith [5]) hat eine Untersuchung über das *Verhalten* des *Sulfonals* im *Organismus* und zwar speciell über dessen Spaltung ausgeführt. Jenes könnte Aethylsulfosäure abspalten

---

[1]) JB. f. 1884, 1485 f. — [2]) JB. f. 1883, 1458 f. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 798. — [4]) Daselbst 1892a, 174. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 1.

oder es könnte durch Oxydation in Sulfoessigsäure übergehen. Nach Darreichung von Aethylsulfosäure an Hunde gelang es nicht, aus dem Harne die Säure abzuscheiden, dagegen wurde nach Einführung von Sulfoessigsäure diese leicht hierin nachgewiesen. Im Sulfonalharn wurde Sulfoessigsäure nicht gefunden, derselbe zeigt auch keine Vermehrung der Schwefelsäureausscheidung; es dürfte demnach bei der Spaltung des Sulfonals im Organismus Aethylsulfosäure entstehen.

C. Th. Mörner[1]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs des Verhaltens der *Gallus-* und *Gerbsäure* im Organismus geliefert. Wird Gallussäure dem Menschen oder dem Hunde per os beigebracht, so erscheint ein Theil derselben frei und gepaart mit Schwefelsäure im Harn, ein grofser wird jedoch wahrscheinlich im Organismus vollständig verbrannt. Nach dem Einnehmen einer genügenden Menge von Gerbsäure war Gallussäure sowohl bei den Versuchen am Menschen als am Hunde im Harn nachzuweisen, niemals jedoch unveränderte Gerbsäure, ebensowenig auch Pyrogallussäure; der weitaus gröfste Theil der eingeführten Gerbsäure wird im Organismus verbrannt.

J. Ville[2]) hat durch Versuche am Hunde nachgewiesen, dafs die *Sulfanilsäure* im Organismus in *Sulfanilcarbonsäure* umgewandelt wird, welche letztere im Harne erscheint.

R. v. Engel[3]) hat die *Acetonausscheidung* unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen studirt. Bezüglich der physiologischen *Acetonurie* bestätigt Er v. Jacksch's[4]) Angaben. Bei reichlichem *Eiweifs*zerfall steigt die Acetonausscheidung beträchtlich; Einnahme von Natriumcarbonat ändert nur wenig, Einführung eiweifsarmer, kohlenhydratreicher Nahrung setzt die Acetonausscheidung herab. Bei Fieber in acuten Krankheiten steigt die Ausscheidung. Bei chronischer Bleivergiftung und bei analoger Morphiumvergiftung wurde starke Acetonausscheidung constatirt. Auch im Hungerzustande ist der Harn reich an Aceton.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 255, 589. — [2]) Compt. rend. 114, 228. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 368. — [4]) JB. f. 1882, 1218; f. 1884, 1502.

H. Rosin[1]) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung des *Indigoroths* aus dem *Harn*; dasselbe zeigt mit dem Farbstoff aus Indigo sowie mit dem synthetisch dargestellten gleiche Eigenschaften. Die Rothfärbung des Harnes bei der Jaffe'schen[2]) Indicanprobe ist stets durch diesen Farbstoff bedingt; er bildet sich sowohl bei normalen als auch besonders bei an Indoxylverbindungen reichen Harnen. Das Indigoroth läfst sich vom normalen Harnfarbstoff und vom Uroroseïn leicht unterscheiden. Indigoblau kann beim Sublimiren zum Theil in Indigoroth übergehen, darauf wird die Thatsache zurückgeführt, dafs aus dem Harn in der Kälte mehr *Indigoblau*, in der Wärme mehr Indigoroth entsteht.

J. Zawadzky[3]) hat die Oxydation des *Urobilins* zu *Uroroseïn* durchgeführt. Löst man Urobilin in Natronlauge und fügt Calomel hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit rosaroth, säuert man das Filtrat mit Salzsäure an und schüttelt mit Amylalkohol aus, so erhält man eine Lösung, die sich wie diejenige des *Uroroseïns*[4]) verhält; dieses entsteht auch durch Oxydation des Urobilins im thierischen *Organismus*.

D. Vitali[5]) weist im *ikterischen Harn Gallenfarbstoff* nach, indem Er denselben mit viel Thonerdehydrat schüttelt, den Niederschlag auf ein Filter bringt und wäscht. Ist Bilirubin vorhanden, so ist der letztere gelb, bei Anwesenheit von Biliverdin grün oder blaugrün. Aehnlich behandelt färbt sich Kupferoxydhydrat bei Anwesenheit von Gallenfarbstoff grün. Eier*eiweifs* zu ikterischem Harn zugesetzt und dann coagulirt färbt sich gelb. Das gelbe Gerinnsel, sowie der gefärbte Thonerdeniederschlag können zur Anstellung der Gmelin'schen Probe dienen. Zur Gewinnung des Gallenfarbstoffes versetzt Vitali den Harn mit Chloroform, dann bis zu dessen Lösung mit absolutem Alkohol und fällt hierauf mit Wasser; das erstere scheidet sich gelb gefärbt ab und hinterläfst nach dem Verdampfen den Gallenfarbstoff. Zur Prüfung auf *Gallensäuren*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 341. — [2]) JB. f. 1871, 969. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 487. — [4]) JB. f. 1891, 2316. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 725.

entfärbt Vitali 60 ccm Harn durch Schütteln mit Schwefelblei, dampft Filtrat und Waschwasser auf 20 ccm ein und theilt in zwei gleiche Theile; der eine wird mit Eiweifs versetzt und gekocht, das Coagulum abfiltrirt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgezogen, wonach dieser beim Verdampfen die Gallensäuren hinterläfst. Der zweite Theil wird mit Chininacetat und Chloroform, dann mit Alkohol bis zur Lösung des letzteren versetzt, endlich mit Wasser gefällt. Das abgeschiedene Chloroform wird verdampft, der Rückstand auf Gallensäuren geprüft.

H. Embden[1]) hat einen Fall von *Alkaptonurie* studirt; derselbe betraf die Schwester des Mannes, an welchem Baumann und Wolkow[2]) ihre Untersuchungen angestellt hatten. Auch in dem vorliegenden Falle war der Harn durch die Anwesenheit von *Homogentisinsäure* charakterisirt. Nähere Nachforschungen in der Familie und in der Umgebung haben erwiesen, dafs das Geschwisterpaar, welches die Erscheinungen der Alkaptonurie darbietet, in dieser Hinsicht sowohl in seiner Familie als auch in seiner Umgebung isolirt dasteht.

M. Nencki[3]) hat nachgewiesen, dafs der *Harn nach Spargelgenufs Methylmercaptan* enthält und dafs er diesem seinen Geruch verdankt.

F. Blum[4]) hat die Ergebnisse Seiner Untersuchungen über die *Ausscheidung* des *Thymols* beim Menschen mitgetheilt. Danach wird das letztere, soweit es nicht mit den Fäces abgeht, im Harn ausgeschieden und zwar als das Chromogen eines grünen Farbstoffes, als *Thymolschwefelsäure*, als *Thymolglycuronsäure* und als *Thymolhydrochinonschwefelsäure*.

A. Rovighi[5]) hat Untersuchungen über die Ausscheidung der *Aetherschwefelsäuren* im *Harne* und den Einflufs der *Darmdesinfection* auf dieselbe angestellt. Daraus werden folgende Schlufsfolgerungen gezogen: 1. Die quantitative Bestimmung der Aetherschwefelsäuren im Harn ist ein werthvolles Criterium zur

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 182. — [2]) JB. f. 1891, 2309. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 512. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 514. — [5]) Daselbst, S. 20.

Beurtheilung der Fäulnifsvorgänge im Darm. 2. Die Ausscheidungsgröfse dieser Körper wechselt nach den Tageszeiten, so dafs eine Berücksichtigung der gesammten Harnmenge von 24 Stunden für die Erlangung sicherer Ergebnisse unumgänglich ist. 3. Im Kindesalter erscheint jene Ausscheidung geringer als bei Erwachsenen. 4. Die Gruppe der Terpene und des Camphers, insonderheit das Terpentinöl und der Campher selbst, vermindern in grofsen Gaben beim Hunde die Ausscheidung der Darmfäulnifsproducte durch den Harn beträchtlich und nachhaltig. 5. Beim Menschen haben dieselben Substanzen nach Einfuhr per os oder per rectum nicht so erhebliche Wirkung wie beim Hunde; indessen erscheint ihre Anwendung bei verschiedenen Darmstörungen empfehlenswerth. 6. Tanninklystiere hatten bei einem Kranken mit chronischer Enteroperitonitis, die mit massenhafter Ausscheidung von Aetherschwefelsäuren im Harn einherging, nur eine geringe Verminderung dieser Körper zur Folge. 7. Gröfseren Einflufs darauf zeigten reichliche Einspülungen von gesättigter Borsäurelösung in den Darm; aber die Absorption dieser Lösung von der Darmschleimhaut aus hatte schwere Allgemeinstörungen zur Folge. 8. Der Gebrauch des Karlsbader Salzes und der Marienbader Abführwässer ruft in den ersten Tagen eine vermehrte Ausscheidung der Aetherschwefelsäuren, aber in der Folge eine Verminderung derselben hervor, die um so beträchtlicher ist, je schwerer vorher die Darmverdauung gestört war. 9. Der *Kefir* ist in Tagesgaben von $1^1/_2$ Litern ein ausgezeichnetes Mittel zur Einschränkung der Darmfäulnifs; seine Wirkung beruht zum Theil auf dem Gehalt an Milchsäure.

S. T. Bartoschewitz[1]) hat eine Untersuchung über das quantitative Verhalten der *Schwefelsäure* und der *Aetherschwefelsäuren* im Harn bei *Diarrhöen* ausgeführt, welche Folgendes ergeben hat: 1. Die absolute und relative Quantität der gesammten Schwefelsäure und der Aetherschwefelsäuren wird bei Diarrhöen gegen die Norm geringer, zugleich werden die Proportionen $\frac{a+b}{b}$ und $\frac{a}{b}$ gröfser. 2. Bei den durch Abführmittel bewirkten

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 35.

Diarrhöen ist letzteres nur für die Calomeldiarrhöe giltig, denn das Ricinusöl ergab eine Quantitätssteigerung der Aetherschwefelsäuren und Verkleinerung der Proportion $\frac{a+b}{b}$. 3. Auf Grund dieser Thatsache kann man zwei Arten von Abführmitteln unterscheiden, solche, die den Darminhalt desinficiren, und solche, die nicht so wirken. 4. Eine diagnostische Bedeutung können die Proportionen $\frac{a+b}{b}$ und $\frac{a}{b}$ ohne genaue Controlversuche nicht haben, doch kann die Bestimmung der Aetherschwefelsäuren als Controlanalyse (z. B. bei Simulation von Krankheiten) einen nicht unbedeutenden Dienst leisten.

H. Kornblum[1]) hat die *Ausscheidung des Stickstoffs bei Nierenkrankheiten* untersucht, und zwar bei verschiedenen Formen von *Morbus Brightii.* Als wichtigster Punkt unter den Ergebnissen der Untersuchung wird hervorgehoben, daſs eine Verminderung der Stickstoffausfuhr bei Nephritis nicht vorhanden ist und daſs der Stickstoffwechsel bei derselben sehr verlangsamt ist.

G. Töpfer[2]) hat Untersuchungen über die *Relationen der stickstoffhaltigen Harnbestandtheile bei Carcinom* angestellt. Der Extractivstickstoff beträgt in der Norm 0,6 Proc. des gesammten Stickstoffs, bei verschiedenen Krankheiten (Tuberculose, Pneumonie, Atheromatose, Diabetes, perniciöse Anämi, Ulcus ventriculi, Luës, Leukämie, Sarkom) zwischen 0,08 und 5,1, dagegen in neun Fällen von Carcinom im Mittel 13, in einzelnen Fällen sogar 23 Proc. Eine starke Vermehrung des Extractivstickstoffs fand sich auch bei Kranken, welche mit ganz kleinen Epitheliomen behaftet waren. Die gefundenen Differenzen sind nicht abhängig von der Ernährung.

E. Biernacki[3]) hat die *Ausscheidung der Aetherschwefelsäuren* bei *Nierenentzündung* und *Icterus* untersucht.

G. Hoppe-Seyler[4]) hat die Veränderungen des *Urins bei Cholerakranken* mit besonderer Berücksichtigung der *Aether-*

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 676. — [2]) Daselbst, S. 675. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 343. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 929.

schwefelsäureausscheidung untersucht. Stets wurde ein starker Indoxylgehalt beobachtet, der bald nachliefs und während des Reactionsstadiums verschwand. Die Vermehrung der an aromatische Substanzen gebundenen Schwefelsäure im Harn beruht auf der starken Indoxylausscheidung, welche von der vermehrten Indolbildung im Darm herrührt. Die nach der Abnahme der Indoxylbildung beobachtete Vermehrung der Aetherschwefelsäuren hängt mit anderweitigen Fäulnifsvorgängen im Darm zusammen; ähnliche Vorgänge vollziehen sich beim Brechdurchfall. Häufig war im Choleraurin starke Acetessigsäurereaction und viel Ammoniak zu beobachten. Beim Choleratyphoid scheint es sich um eine Säureintoxication zu handeln.

G. Coronedi [1]) hat gefunden, dafs im *fadenziehenden Harn* jene Substanz, welche diese Eigenschaft bedingt, zu den *Kohlenhydraten* gehört und dem *thierischen Gummi* sehr ähnlich, vielleicht damit identisch ist. Wahrscheinlich wird diese Substanz durch Mikroorganismen aus dem Mucin abgespalten.

Semmola [2]) bespricht die *Toxicität des Harns.* Besonders bei Infectionskrankheiten entstehen im Organismus toxische Producte, welche durch den Harn ausgeschieden werden. Zur Untersuchung mufs der Thierversuch herangezogen werden, dieser lehrt auch, dafs manches schwere Symptom bei Infectionskrankheiten nicht durch anatomische Veränderungen, sondern durch Toxine bedingt ist.

A. B. Griffiths [3]) hat aus dem Harne von mit *Infectionskrankheiten* behafteten Individuen *Ptomaïne* abgeschieden und dieselben der Elementaranalyse unterzogen.

J. Gunning [4]) hat einen Aufsatz über den *Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung* veröffentlicht.

Untersuchungen über die *Beziehung der chemischen Constitution und der pharmakologischen Wirkung* hat C. Lazaro [5])

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 15, 314. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 52. — [3]) Compt. rend. 114, 496, 1382. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 623. — [5]) Daselbst, S. 658.

ausgeführt; dieselben beziehen sich auf das Ammoniak und dessen Derivate.

A. Schneegans und J. v. Mering[1]) haben Untersuchungen über die *Beziehungen zwischen chemischer Constitution und hypnotischer Wirkung* angestellt.

M. Nencki und H. Boutmy[2]) haben den *Einflufs der Carboxylgruppe* auf die *toxische Wirkung* aromatischer Substanzen experimentell geprüft. So wie die dreibasische Phosphorsäure nicht giftig wirkt, weil sie mit Sauerstoff gesättigt ist und im Organismus nicht reducirt wird, so werden giftige aromatische Verbindungen relativ ungiftig, wenn in ihr Molekül die Carboxylgruppe eingeführt wird. *Benzoësäure* ist weniger giftig als Benzol, *o-Amidophenol* gleichfalls weniger als Anilin, *o-* und *p-Amidosalicylsäure* sind unschädlich. Dieser Einflufs der Carboxylgruppe besteht auch bei complicirteren Verbindungen. Aehnlich wie mit dem Ersatz des Wasserstoffes durch Carboxyl resp. *Hydroxyl* verhält es sich mit der *Sulfogruppe*.

A. Ubaldi[3]) hat die physiologische *Wirkung aromatischer Kerne* in Methanderivaten studirt. Während *Harnstoff* auf niedere Organismen ohne bemerkenswerthen Einflufs ist, wirkt *Phenylharnstoff* und *Phenylglycocoll* hemmend und antiseptisch. *Diphenylharnstoff* zeigt eine solche Wirkung nicht. Die Pepsin- und Pankreaswirkung wird durch die beiden Phenylverbindungen nicht beeinträchtigt.

O. Nasse[4]) behandelte den *Antagonismus der Gifte*. Der Antagonismus im ursprünglichen und vollen Sinne des Wortes wird jetzt häufig als doppelseitiger dem einseitigen Antagonismus entgegengestellt und von Vielen geleugnet. Die dieser Trennung zu Grunde liegenden Beobachtungen sind aber nicht beweisend, weil die Forderung möglichst gleichzeitiger Wirkung beider Antagonisten fast niemals erfüllt ist. So erschien es als eine lohnende Aufgabe, bezüglich des Ortes ihrer Wirkung bekannte Antagonisten gleichzeitig in den Thierkörper einzuführen, um zu

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 367. — [2]) Daselbst, S. 655. — [3]) Daselbst 1892a, 40. — [4]) Daselbst 1892b, 251.

ermitteln, ob und bei welcher Mischung beider die Wirkung Null eintritt und ob das Mischungsverhältnifs ein constantes ist. Da Versuche an Thieren grofse Schwierigkeiten bieten, empfehlen sich diese am isolirten Herzen; solche von Stokvis unternommene Versuche ergaben, dafs es chemische Substanzen giebt, die in ihrer Wirkung als gegenseitige Antagonisten betrachtet werden müssen. Noch mehr läfst sich erwarten, wenn man versucht, die an den Vorgängen in den Organen oder Geweben betheiligten Agentien zu benutzen, und da kommen die Organfermente in Betracht, welche in erster Linie durch die Gifte beeinflufst werden dürften. Da Organfermente schwer zu beschaffen sind, so wurde H. Baum veranlafst, Versuche mit Drüsenfermenten *(Enzymen)* anzustellen; die Ergebnisse dieser Versuche hat Derselbe nun mitgetheilt[1]). Es hat sich dabei herausgestellt, dafs bei Verwendung von Invertin als Enzym, von Rohrzucker als Substrat, dann von Chlorkalium und Chinin als hemmende, Chlorammonium und Curare als beschleunigende Substanzen, wenn aus jeder dieser beiden Gruppen ein Körper verwendet wurde, das arithmetische Mittel der Wirkung resultirte. Damit ist sicher ein Antagonismus im Sinne von Plus und Minus für Enzyme festgestellt worden.

P. Ehrlich[2]) hat die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen über *Immunität* mitgetheilt.

L. Brieger und P. Ehrlich[3]) berichten über die *Uebertragung der Immunität* durch *Milch*. Tetanus ist für Ziegen sehr virulent. Eine trächtige Ziege wurde durch Tetanusbouillon gegen Tetanus sehr gefestigt. Diese Ziege lieferte eine Milch, welche einen bedeutenden Schutzwerth gegen den Bacillus besafs; auch die nach Abscheidung des Caseïns bleibende Molke hat die gleiche Schutzkraft.

L. Brieger, S. Kitasato und A. Wassermann[4]) haben beobachtet, dafs viele pathogene *Bacterien*, auf Thymusbouillon gezüchtet, ihre pathogenen Eigenschaften behalten und *immuni-*

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 253. — [2]) Daselbst 1892a, 46, 225, 998. — [3]) Daselbst 1892b, 52. — [4]) Daselbst 1892a, 996.

sirend wirken. Die Bestandtheile der *Thymuszellen* vermögen die Giftentwickelung bei Tetanus auf $^1/_{4000}$ bis $^1/_{8000}$ herabzusetzen. Durch intraperitoneale Einverleibung einer Combination von Thymusauszug und Tetanuscultur wird ein bedeutender Immunitätsgrad erlangt; auch gegen die Cholerabacillen wurden Thiere *giftfest* gemacht. Aus den Versuchsergebnissen wird der Satz abgeleitet, dafs *toxisches* und *immunisirendes* Princip zwei ganz verschiedene Dinge sind. Das Toxalbumin der Diphtheriebacillen hatte in Thymusbouillon an deletärer Wirkung bedeutend verloren. Thiere, welche mit auf 65 bis 70° erhitzter Thymusdiphtheriebouillon vorbehandelt waren, erwiesen sich giftfest, aber nicht immun. Aehnliche Resultate ergaben sich für Typhus und Erysipel. Es können demnach aus gewissen Organen gesunder Thiere Stoffe gewonnen werden, die ausgesprochen antitoxisch wirken. Bacterien, welche der Einwirkung solcher Stoffe ausgesetzt werden, schützen Thiere gegen die betreffenden parasitären Krankheiten.

Marino-Zuco[1]) hat Untersuchungen über die *Addison'sche Krankheit* angestellt.

H. Henne[2]) hat experimentelle Beiträge zur *Therapie der Magenkrankheiten* geliefert und zwar betreffend die Wirkungen von *Orexin (Phenyldehydrochinazolin)*, Salzsäure und *Pepsin*, *Pankreas*präparaten mit Alkali, *Guajacol*, benzoësaurem Guajacol und von *Pfeffer*.

O. Mugdan[3]) hat den *Einflufs einiger Arzneimittel auf die Eiweifsverdauung* untersucht.

K. Taniguti[4]), der den *Einflufs einiger Narcotica auf den Eiweifszerfall* im Organismus prüfte, fand: Anwendung von Chloroform, Paraldehyd, Chloralhydrat steigert deutlich den Eiweifszerfall.

Prudder und Hodenpyl[5]) haben die *Wirkung todter Bacterien im lebenden Organismus* untersucht.

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1a, 122. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 46. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 588. — [4]) Daselbst (Ausz.), S. 338. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 52.

Bouchard und Charrin[1]) haben die nach Injection der *löslichen Producte* von *Mikroben* bewirkten *Temperatursteigerungen* studirt.

E. Formanek[2]) hat den *Einfluſs heiſser Bäder auf die Stickstoff- und Harnsäureausscheidung* untersucht. Die Stickstoffausscheidung resp. der Stickstoffumsatz beim Menschen wird nach einem heiſsen Luft- und Dampfbade nur in sehr geringem Maſse, nach zwei Bädern dagegen am zweiten Badetage schon merklich gesteigert; diese Steigerung ist auch noch an den nächstfolgenden Tagen bemerkbar. Dieselbe Wirkung haben auch mehrere kurz nach einander genommene heiſse Wannenbäder. Die Harnsäureausscheidung verhält sich analog der Stickstoffausscheidung. Es wurde auch nach den heiſsen Bädern ein relativer Mehrgehalt des Blutes an *Leukocyten*[3]) constatirt. — Am Schlusse der Abhandlung werden die abweichenden Resultate früherer Untersuchungen über die Wirkung heiſser Bäder besprochen.

K. B. Lehmann[4]) hat experimentelle Studien über den *Einfluſs technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus* veröffentlicht.

Uschinsky[5]) hat Untersuchungen über die *Schwefelwasserstoffvergiftung* angestellt, welche zu folgenden Resultaten führten: Die Giftigkeit dieser Schwefelverbindung beruht nicht auf der Bildung des Schwefelmethämoglobins, weil man ohne Schaden für ein Thier demselben so viel Blut, welches Schwefelmethämoglobin enthält (aber frei von Schwefelwasserstoff und Schwefelnatrium ist), injiciren kann, daſs das Schwefelmethämoglobin im circulirenden Blute deutlich wahrnehmbar wird. Eine narcotisirende Wirkung wurde bei den angestellten Versuchen niemals beobachtet.

Die von Schulz[6]) behauptete Bildung von Schwefelwasserstoff aus *Sulfonal* durch absterbendes Gewebe kann Uschinsky auf Grund angestellter Versuche nicht bestätigen und hält Er

---

[1]) Compt. rend. 115, 1225. — [2]) Monatsh. Chem. 13, 467. — [3]) Vgl. JB. f. 1891, 2305. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 99. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 220. — [6]) Münchener med. Wochenbl. 1892.

die Ansicht von Jenem, dafs die Wirkung des Sulfonals auf der Abspaltung von Schwefelwasserstoff beruhe, für ganz unrichtig.

K. Lange[1]) hat das *Verhalten der Schwefelharnstoffe* im thierischen Organismus untersucht.

H. Schulz[2]) hat Versuche über chronische *Ozonvergiftung* angestellt. Immer wieder von Neuem hervorgerufener Gehirnreiz, erzeugt mittelst Aufnahme und Weiterführung des Ozons durch das Blut, beeinträchtigt die Athmung von ihrem Centrum aus, so dafs schliefslich das Bild der Ueberanstrengung, des Ueberreizes und der Arbeitsunfähigkeit daraus resultiren mufs.

J. Th. Cash und W. R. Dunstan[3]) haben die *Wirkungen der Nitrite der Paraffinreihe* auf das Muskelgewebe untersucht.

T. Araki[4]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der Einwirkung von *Phosphor* und *arseniger Säure* auf den thierischen Organismus geliefert. Die rothen Blutkörperchen verlieren den locker gebundenen Sauerstoff durch Fäulnifs langsamer bei Gegenwart als bei Abwesenheit von Phosphor, doch büfsen sie bei der Behandlung mit demselben ihre Fähigkeit, Sauerstoff locker zu binden und andererseits leicht abzugeben, nicht ein. Ozonbildung kann durch Phosphor im *Blute* nicht erfolgen, da in phosphorhaltigem Blute nicht eine Spur von Methämoglobin gefunden wurde. Versuche an Kaninchen ergaben, dafs der *Hämoglobin*gehalt des in den lebenden Gefäfsen circulirenden Blutes durch den Phosphor nicht geändert wird, wenn der Tod kurz nach Einführung dieses Giftes erfolgt; die Organe, wie Leber und Nieren, sind bereits stark erkrankt. Im Harn wurden Eiweifs und Milchsäure bald gefunden, dagegen waren *Leucin*, *Tyrosin*, *Oxymandelsäure* nicht vorhanden. Wird wenig Phosphor einverleibt, so dafs der Tod nicht zu rasch eintritt, so beobachtet man erhebliche Zerstörung der rothen Blutkörperchen, im Harne tritt Eiweifs, Milchsäure und öfter auch Zucker auf; Gallenfarbstoff konnte niemals nachgewiesen werden. Bei Versuchen an Hunden wurde als wesentlicher Unterschied das Auftreten des

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 487. — [2]) Daselbst 1892a, 996. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 52, 91. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 311.

Ikterus beobachtet, im Harne konnten Gallenfarbstoff und Gallensäuren nachgewiesen werden. — Die Erscheinungen bei Vergiftung mit arseniger Säure schliefsen sich eng an die der Phosphorvergiftung an, sowohl bezüglich der Milchsäure im Harn, als bezüglich der lange fortbestehenden Leberaffection bei Hunden.

L. Lilienfeld und A. Monti[1]) haben mit einer mikrochemischen Reaction die *Localisation* des *Phosphors* in den *Geweben* studirt. Es wurden untersucht: grofse *Pflanzenzellen*, Bacterien, Epithelzellen, Hydra, Spermatozoën, Blut, Bindegewebe, Knochen, Knorpel, Nervenzellen, Nieren, Muskeln. Von besonderem Interesse ist folgendes Ergebnifs: Die Kerne der entwickelungsfähigen jungen Zellen sind immer sehr phosphorreich, dagegen verliert der Kern solcher Zellen, bei denen die Fortpflanzungsfähigkeit in den Hintergrund tritt, um einer specifischen Function Platz zu machen, gröfstentheils seinen Phosphor. Hiernach ist der Gedanke schwer abzuweisen, dafs der Phosphor ein steter Begleiter des Fortpflanzungsvermögens ist.

P. Binet[2]) hat eine vergleichende Untersuchung über die *Giftigkeit* der *Metalle der Alkalien* und derjenigen *der alkalischen Erden* ausgeführt.

Cathelineau[3]) hat die Resultate von *toxikologischen* und *physiologischen Experimentaluntersuchungen über Quecksilberchlorid* mitgetheilt.

B. Lehmann[4]) hat auf der XI. Jahresversammlung der bayerischen Chemiker, auf welcher die hygienische Bedeutung des *Kupfers* in *Conserven* behandelt wurde, den Zusatz von geringen Kupfermengen als völlig unbedenklich erklärt, worauf die Versammlung auf Grund der bisherigen Erfahrungen einen Gehalt von 25 mg Kupfer pro Kilogramm Conserve in hygienischer Hinsicht als unbedenklich erklärte.

R. Kobert[5]) hat anläfslich der Frage nach der Löslichkeit des *Aluminiums im Biere* und dessen pharmakologischer Bedeu-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 410. — [2]) Compt. rend. 115, 251. — [3]) Chem. Centr. 1892 b, 97. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 344. — [5]) Daselbst, S. 293.

tung auf eine Arbeit von P. Siem hingewiesen, von der Er neuerdings einen Auszug veröffentlicht, aus dem hervorgeht, dafs in der Handhabung des Aluminiums grofse Vorsicht nöthig ist, dafs jedoch monatelang fortgesetzte Versuche die gänzliche Unresorbirbarkeit und Unschädlichkeit des Metalles lehrten.

R. Cohn[1]) hat nachgewiesen, dafs nach Darreichung von *Aldehyden* im Harne *acetylirte Verbindungen* auftreten.

G. Coronedi[2]) hat das *Ammoniumembeliat* (JB. f. 1888, 2374) als *Antihelminticum* geprüft.

H. Aronson[3]) hat die *Wirkungsweise* saurer *Antifebrin-* und *Phenacetinderivate* untersucht.

H. Tappeiner[4]) hat die *pharmakologische Wirkung der Phenyldimethylpyrazolsulfosäure* und die *diuretische Wirkung des Antipyrins* studirt.

L. Fabris[5]) hat einige Beobachtungen in Bezug auf die Toxicologie des *Atropins* veröffentlicht.

H. Unverricht[6]) ist geneigt, auf Grund von Versuchen über den *Antagonismus zwischen Atropin und Morphin* vor einer Verwendung dieser Alkaloïde als Antidote zu warnen. — C. Binz[7]) hielt in einer Erwiderung diesen Antagonismus aufrecht; darauf theilte Unverricht[8]) mit, dafs Seine diesen Antagonismus betreffenden Beobachtungen auf den Menschen übertragen werden können.

A. Tawizki[9]) hat den *Einflufs* der *Bitterstoffe* auf die *Menge* der *Salzsäure* im *Magensafte* bei gewissen Formen von Magendarmkatarrhen untersucht. Die Bittermittel zeigen einen wohlthätigen Einflufs auf die Ausscheidung von freier Salzsäure und auf die Verdauungswirkung des Magensaftes. Ein Einflufs auf die Gesammtacidität, auf die Resorptionsfähigkeit und Muskelthätigkeit des Magens wurde nicht wahrgenommen.

T. Gigli[10]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *physiologischen Wirkung* des *Cantharidins* geliefert.

---

[1]) Ber. 1892, 2457. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 15, 293. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 223. — [4]) Daselbst 1892b, 657. — [5]) Gazz. chim. ital. 1892, 347. — [6]) Chem. Centr. 1892a, 541. — [7]) Daselbst. — [8]) Daselbst. — [9]) Daselbst, S. 44. — [10]) Ann. chim. farm. [4] 15, 360.

O. Schulz[1]) hat Untersuchungen über die *Wirkung des Chinons* und einiger *Chinonderivate* angestellt.

R. du Bois-Reymond[2]) besprach die Vortheile des *Chloroformium Pictet*, das als chemisch rein anzusehen ist, das sich sehr haltbar erweist und die üblen Zufälle bei der Narcose vermeidet.

Derselbe[3]) hat zur Beantwortung der Frage: *Ist unreines Chloroform schädlich?* Versuche angestellt. Bei solchen vergleichenden Versuchen an Fröschen und Kaninchen zeigten das krystallisirte Chloroform und die Mutterlauge verschiedenes Verhalten.

L. Eisenlohr und C. Fermi[4]) haben die *Zersetzungsproducte des Chloroforms bei Chloroformirung in mit Flammen erleuchteten Räumen* untersucht. Die Versuche wurden in einem Respirationsapparate ausgeführt, in welchem ein Bunsenbrenner aufgestellt war, an dem die mit Chloroform beladene Luft vorbeiströmte. Unter den Zersetzungsproducten war Phosgengas nicht nachzuweisen, wohl aber Chlor und Chlorwasserstoff.

B. Danilewsky[5]) hat die *physiologische Wirkung des Cocaïns* auf wirbellose Thiere untersucht.

W. Heerlein[6]) hat Untersuchungen über *Caffeïn* und *Kaffeedestillat* in *Beziehung zum Stoffwechsel* ausgeführt. Nach den Ergebnissen ist der Kaffee aus der Reihe der directen und der indirecten Nahrungsmittel zu streichen, seine Wirkung vielmehr auf die Erregung des Nervensystems zu beschränken.

O. Mugdan[7]) hat die *Giftigkeit des Creolins* constatirt und seinen *Einfluſs auf den Stoffwechsel* untersucht; kleine Gaben beeinflussen den Eiweiſszerfall nicht.

Krebs[8]) hat die Wirkungen des *Diuretins* untersucht.

H. Hildebrandt[9]) hat die *hydrolytischen Fermente Pepsin*, *Chymosin*, *Invertin*, *Diastase*, *Emulsin* und *Myrosin* auf ihre

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 413. — [2]) Daselbst, S. 67. — [3]) Daselbst, S. 542. — [4]) Ber. (Ausz.) 1892, 585. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 489. — [6]) Daselbst 1892b, 95. — [7]) Ber. (Ausz.) 1892, 338. — [8]) Chem. Centr. 1892a, 44. — [9]) Ber. (Ausz.) 1892, 339.

physiologischen Wirkungen geprüft, wobei sich dieselben als toxisch erwiesen.

F. Berlioz[1]) hat Versuche über die Wirkungen des *Formols* angestellt. Die desinficirende Wirkung desselben ist geringer als die entwickelungshemmende. Bei subcutaner Injection sind Dosen bis zu 66 cg auf 1 kg Körpergewicht nicht tödtlich, 80 cg wirken dagegen rasch letal (beim Meerschweinchen). Für die antiseptische Wundbehandlung ist das Formol untauglich.

P. Cazeneuve[2]) hat einen Aufsatz veröffentlicht über das *Fuchsin* vom Standpunkte der *Toxikologie* und der *Hygiene*.

D. Rywosch[3]) fand, dafs das *Blut* durch eine alkalische *Bilirubinlösung* nicht beeinflufst zu werden scheint. Im Allgemeinen sind die *gallensauren* Salze giftiger als die *Gallenfarbstoffe*.

R. du Bois-Reymond und J. Thilo[4]) haben Beobachtungen über die *Wirkung der Hydrazine* auf den Organismus mitgetheilt.

M. Goldfarb[5]) hat die *Wirkung des Jodcyans* studirt.

H. Paschkis und F. Obermayer[6]) haben pharmakologische Untersuchungen über *Ketone* und *Acetoxime* angestellt; zu den Versuchen wurden verwendet: *Aceton*, *Acetoxim*, *Diäthylketon*, *Diäthylacetoxim*, *Methylnonylketon*, *Methylnonylacetoxim*, *Methylphenylketon*, *Methylphenylacetoxim*, *Laurineencampher* und *Campheroxim*. Den Acetoximen geht die Wirkung des Hydroxylamins vollkommen ab; den Ketonen kommen im Allgemeinen die für die Gruppe des Alkohols eigenthümlichen Wirkungen zu, die Stärke der letzteren scheint zunächst mit der Zunahme des Molekulargewichtes zu wachsen, es scheinen aber diesbezüglich die verschiedenen im Molekül enthaltenen Alkyle betheiligt zu sein. Auch den Acetoximen kommen im Allgemeinen die Wirkungen der Gruppe des Alkohols zu. Der Eintritt der Oximidogruppe in das Keton hat keinen nennenswerthen Einflufs auf seine

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 812. — [2]) Monit. scientif. [4] 6b, 557. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 178. — [4]) Daselbst 1892b, 659. — [5]) Daselbst 1892a, 178. — [6]) Monatsh. Chem. 13, 451.

Wirkung, nur beim Campher tritt eine Aenderung ein, indem beim Frosche und Meerschweinchen die erregende Wirkung die lähmende übertrifft.

M. Albanese und E. Barabini[1]) haben eine *pharmakologische Untersuchung der Ketone* unternommen.

Monavon und Perroud[2]) haben die *Wirkung* der *Kolanufs* und der darin enthaltenen Stoffe untersucht.

J. Bouillot[3]) hat die Wirkungen der *Alkaloïde* des *Leberthrans* auf den Menschen untersucht.

A. Grünfeld[4]) hat Beiträge zur Kenntnifs der *Mutterkornwirkung* geliefert.

C. Lazzaro[5]) hat Untersuchungen über die antihelmintische *Wirkung* des *Naphtalins* angestellt.

R. Stern[6]) hat den Einflufs des *Tetrahydro-β-naphtylamins* auf den *thierischen Stoffwechsel* untersucht.

R. Ray und F. Voit[7]) haben die Wirkungen der Natriumsalze beider *Dithiosalicylsäuren* geprüft.

H. Moissan[8]) hat Untersuchungen über das *Opiumrauchen* angestellt; dieselben haben ergeben, dafs derjenige, welcher reines, für diesen Zweck präparirtes Opium, *chandôo* genannt, raucht, in seine Lungen nur eine sehr geringe Quantität Morphin und ein angenehmes Parfüm einführt, dafs dagegen der, welcher den Rückstand aus den Opiumpfeifen, *dross* genannt, oder verfälschtes Opium raucht, deren Zersetzung erst bei 300° eintritt, giftige Verbindungen, wie Pyrrol, Aceton und Hydropyridinbasen, den Lungen zuführt.

N. Grehant und E. Martin[9]) haben die physiologische *Wirkung* des *Opiumrauches* am Hunde experimentell studirt und gefunden, dafs dieses Thier hierdurch keinerlei nennenswerthe Affection zeigt, es mufs daher eine Differenz zwischen dem Centralnervensystem des Menschen und dem des Hundes bestehen.

---

1) Ann. chim. farm. [4] 15, 124. — 2) Chem. Centr. 1892a, 567. — 3) Compt. rend. 115, 754. — 4) Chem. Centr. 1892b, 372. — 5) Ann. chim. farm. [4] 15, 289. — 6) Ber. (Ausz.) 1892, 339. — 7) Chem. Centr. 1892a, 225. — 8) Compt. rend. 115, 988. — 9) Daselbst, S. 1012.

R. Kobert[1]) behandelte die *Pharmakologie der Oxalsäure* und ihrer Derivate. Die schon früher gemachte Beobachtung, wonach Oxalsäure *Glycosurie* bedingt, wird bestätigt. *Malonsaures* Natrium, ins Blut eingespritzt, ist unwirksam, *oxalursaures* Ammon erzeugt sowohl vom Magen als vom Blute aus Glycosurie. Es ist denkbar, dafs es Diabetesfälle beim Menschen giebt, in denen die Primärstörung in einer Mehrausscheidung von oxalursauren Salzen besteht. *Oxamid* wirkt giftig, indem es die Nierencanäle verstopft, auch Glycosurie veranlafst es. Das Wirksame in den genannten Stoffen ist die –CO–CO– Gruppe, dieselbe bedingt wie das freie Kohlenoxyd Herabsetzung der Oxydationsvorgänge. Da Blausäure und Wasserstoffsuperoxyd Oxamid bilden, wurde versucht, das *Wasserstoffsuperoxyd* als Gegengift gegen *Blausäure* zu verwenden; der Erfolg war ein durchaus günstiger.

P. Krohl[2]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *Wirkung der Oxalsäure* und einiger Derivate derselben geliefert.

H. Meyer[3]) hat die *Wirkung einiger Papaveraceenalkaloïde* untersucht. Er verwendete *Chelidonin*, *α*- und *β-Homochelidonin*, *Sanguinarin* und *Cholerythrin*.

Holländer[4]) machte einige Mittheilungen über das *Pental als Anaestheticum*; dasselbe ist gefahrlos.

P. Cohnheim[5]) theilte Seine Erfahrungen über die *Wirkungen des Phenocollum hydrochloricum* mit.

R. Gottlieb[6]) hat Studien über die *Wirkung des Pikrotoxins* veröffentlicht.

M. Köppen[7]) hat nachgewiesen, dafs *Pikrotoxin* und *Coriamyrtin*, und zwar letzteres in höherem Grade, ein geschwächtes Athem- und Gefäfscentrum günstig beeinflussen.

B. Leupold[8]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der Wirkung des *Punicins (Pelletierins)* geliefert.

E. Salkowski[9]) hat Versuche über die *Anwendbarkeit des käuflichen Saccharins* angestellt. Saccharin stört, wie alle Säuren,

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 43. — [2]) Daselbst, S. 177. — [3]) Daselbst, S. 1000. — [4]) Daselbst, S. 542. — [5]) Daselbst. — [6]) Daselbst 1892b, 337. — [7]) Daselbst 1892a, 995. — [8]) Daselbst, S. 178. — [9]) Ber. (Ausz.) 1892, 339.

die Amylumverdauung, neutrales Saccharin ist ohne Einfluſs auf die Ptyalinwirkung; die Pankreaswirkung wird durch den Körper nicht beeinträchtigt, dagegen wird die Pepsinverdauung schon durch Saccharinlösung von 1:400 merklich gehemmt, viel stärker aber geschieht dies durch eine *Zucker*lösung von gleicher Süſsigkeit. Wirkt das Saccharin im Darmcanal antiseptisch, so ist dies für die Verdauung nur förderlich.

A. Curci[1]) hat die Wirkungen des *Salicins*, *Saligenins*, *Populins* und *Helicins* mit Rücksicht auf ihre chemische Constitution studirt.

F. Hueppe[2]) empfiehlt als Antisepticum das *Solveol*, eine mit Hülfe von kresotinsaurem Natrium hergestellte Lösung eines Gemisches der drei *isomeren Kresole.* Auch eine Lösung von Kresol in Kresolnatrium, welche *Solutol* genannt wird, ist für Desinfectionszwecke sehr geeignet.

A. Pöhl[3]) versuchte die physiologischen *Wirkungen* des *Spermins* zu erklären, indem Er demselben eine katalytische, die Oxydationsvorgänge fördernde Wirkung zuschrieb. — Duclaux[4]) deutet die Experimente von Pöhl mit dem *Spermin* anders als Dieser und leugnet, daſs dasselbe im Stande sei, Oxydationen zu erregen. — Dagegen hält Pöhl[5]) Seine Ansicht von der Wirkung des Spermins aufrecht, sucht dieselbe durch neue Versuche zu stützen und führt auch die physiologischen Wirkungen der Substanz an, welche auf eine Steigerung der Oxydationsvorgänge im Organismus hindeuten. — Duclaux[6]) will nur constatiren, daſs bei dem mit Magnesium, Goldchlorid und Spermin angestellten Versuche das letztere eine rein physikalische Rolle spiele, wie viele andere Substanzen, welche die Flüssigkeiten zähflüssig und daher zum Schäumen geeignet machen.

Kober[7]) beschrieb einen Fall von *Sulfonalvergiftung.* Der Urin enthielt reichlich Eiweiſs und Formelemente, der durch Alkohol gefällte Farbstoff gab die Häminkrystalle, die Sulfate waren vermehrt, Sulfonal war nicht vorhanden.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 176. — [2]) Daselbst, S. 999. — [3]) Compt. rend. 115, 129. — [4]) Daselbst, S. 155. — [5]) Daselbst, S. 518. — [6]) Daselbst, S. 549. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 676.

F. Hofmeister[1]) hat aus den Samen des *Taumellolches* das Gift abgeschieden, das Er *Temulin* nennt; dasselbe gehört nach seinen Reactionen in die Pyridinreihe und ist ein eigenartiges Nervengift; seine *salzsaure* Verbindung ist nach der Formel $C_7H_{12}N_2O . 2HCl$ zusammengesetzt. Aufserdem wurde ein *Körper* abgeschieden, dessen Platinverbindung die Formel $C_{16}H_{27}N_3O_3Pt_2Cl_4$ oder $C_{16}H_{29}N_3O_3Pt_2Cl_4$ zeigt, ferner ein Huminkörper, Fette, Fettsäuren, ein wachsartiger Körper, ein Glycosid, Zucker, Gerbstoff und Chlorophyll.

V. Lusini[2]) hat die *physiologischen Wirkungen* des *Thioaldehyds* untersucht.

E. Spiegler[3]) hat die günstigen Heilwirkungen des *thiophensulfonsauren Natriums* und des *Thiophendijodids* mitgetheilt.

D. Lo Monaco und R. Oddi[4]) haben die *physiologischen Wirkungen* von *Urtica dioica*, *U. urens* und *U. atrovirens* untersucht.

Th. W. Eden[5]) hat die *Wirkungen der Veratrumalkaloïde* untersucht.

D. Baldi[6]) hat die *Wirkung des Xanthins*, *Alloxanthins und des Allantoins* im Vergleich mit der des Caffeïns speciell in Bezug auf die Erregbarkeit der Muskeln untersucht.

A. Curci[7]) hat die *Wirkung* und *Umwandlung* der *Xylole* im Organismus untersucht.

K. Alt[8]) hat in dem *Erbrochenen* von *Cholerakranken* *Toxalbumin* nachgewiesen.

L. Brieger und A. Wassermann[9]) haben Beobachtungen über das Auftreten von *Toxalbuminen* beim Menschen mitgetheilt. Aus den Organen einer Typhusleiche wurde eine Substanz abgeschieden, welche die Eiweifsreactionen zeigte und ein Meerschweinchen nach drei Tagen tödtete; aus einer zweiten Typhusleiche liefs sich eine noch viel wirksamere Substanz erhalten. Aus dem Blutserum eines an Diphtherie gestorbenen Knaben wurde

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 658. — [2]) Ann. chim. farm. 15, 15. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 542. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1a, 265. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 1000. — [6]) Daselbst, S. 567. — [7]) Ann. chim. farm. [4] 16, 3. — [8]) Chem. Centr. 1892b, 1081. — [9]) Daselbst, S. 927.

ein Toxalbumin gewonnen. Die Anhäufung dieser Toxalbumine im Körper kann so grofs werden, dafs eine Nierenreizung entsteht, danach werden diese Gifte durch den Urin ausgeschieden; im Harn eines Erysipelkranken wurden gleichfalls Toxalbumine nachgewiesen.

W. Schmieden [1]) berichtet über einen Fall von *Vergiftung durch Inhalation salpetrigsaurer Dämpfe.*

A. Beorchia-Nigris [2]) hat einen Fall von sehr acuter *Vergiftung* mit *Salpetersäure* beschrieben.

Derselbe [3]) hat die *Vergiftung* mit *Exalgin* (Methylacetanilid) an Thieren studirt.

B. Lorenzo [4]) hat chemische und Experimentaluntersuchungen bei einer *Vergiftung* mit *Phenol* und *Chloroform* angestellt.

R. Ostertag [5]) hat einen Vortrag über *Fleischvergiftungen* veröffentlicht.

Gährung, Fäulnifs und Fermente.

a) Gährung und Fäulnifs.

M. Arthus und A. Huber [6]) weisen in einer Untersuchung über die *durch Entwickelung lebender Wesen und durch chemische Processe hervorgerufene Gährungserscheinungen* darauf hin, dafs man zwei Arten von Gährungen unterscheiden mufs, solche, welche die Folge der Entwickelung lebender Wesen sind (dem Leben angehörende Gährungen), und solche, welche sich in vollständigen sterilen Medien vollziehen (chemische Gährungen); ferner dafs man in dem *Fluornatrium*, welches beim Zusatz im Verhältnifs von 1:100 die dem Leben gehörende Gährung sofort und vollständig aufhebt, ohne auf die chemische Gährung zu wirken, ein Mittel besitzt, um die Phänomene der einen und der anderen Gruppe von einander zu unterscheiden. Fluornatrium, im Ver-

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 676. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 16, 201. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 43. — [4]) Ann. chim. farm. [4] 15, 345. — [5]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 440. — [6]) Compt. rend. 115, 839.

hältnifs von 1:100 organisirten Stoffen zugesetzt, bewahrt sie selbst bei einer Temperatur von 40 bis 45° vor jeglicher Fäulnifs. So zeigten Milch, Blut, Schweifs, Urin, Galle, aufgeschlagene Eier, *Früchte*, *thierische Gewebe*stücke, Speichel, Pankreas, Gelatine, mit Fluornatrium (1:100) versetzt, bei 40° nach Monaten nicht die geringsten, durch Entwickelung von Mikroben hervorgerufenen Merkmale. Zucker, dessen Verschwinden in organischen Medien eins der ersten Merkmale der Thätigkeit von *Mikroben* ist, hält sich in mit Fluornatrium versetzten Flüssigkeiten in seiner ganzen Totalität. Das Milchsäureferment und ebenso die ammoniakalischen Fermente des Harns werden durch den Körper (1:100) zerstört. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen dieses Salz ist geringer wie die der Fäulnifs- und Schimmelmikroorganismen. Der Gehalt an Harnstoff bleibt in dem mit Fluornatrium versetzten Harn unverändert. Das Fluorid (3:1000) hebt sofort die alkoholische Gährung des Zuckers auf und ebenso verhindert dasselbe (1:100) die Entwickelung der figurirten Elemente in den organisirten Flüssigkeiten und Geweben. Oft genügen noch geringere Dosen wie 1:100 zur völligen Sterilisirung. Stets beobachtet man, wenn die angewendeten Dosen Fluornatrium auch noch so gering sind, eine Verminderung der Intensität der dem Leben gehörenden Gährungserscheinungen. Die löslichen Fermente Invertin, Trypsin, Emulsin etc. behalten ihre Activität jedoch auch bei Gegenwart des Salzes, und die Gährungsproducte sind in Abwesenheit wie in Gegenwart von Fluornatrium dieselben. Ebenso behalten die natürlichen Verdauungssäfte, Speichel, Magensaft, Pankreassaft in Gegenwart dieser Substanz ihre normalen Eigenschaften. Die löslichen Fermente werden durch Fluornatrium (1:100) selbst bei 40° in Monaten nicht zerstört. Die alkoholische Gährung der *Saccharose* vollzieht sich in zwei Phasen, zuerst wird der Zucker durch einen chemischen Gährungsprocefs invertirt und der invertirte sodann durch einen dem Leben gehörenden Gährungsprocefs umgewandelt. Das Fluornatrium verhindert allein diesen zweiten Gährungsprocefs. Die Umwandlung von Glycogen in reducirenden Zucker durch das Blut vermöge seines Gehaltes an Diastase wird durch das

Salz indefs nicht gehindert. Auch die Umwandlung des Glycogens in Zucker durch die Leber vollzieht sich in Gegenwart von Fluornatrium, so dafs dieser Procefs eine chemische Gährung ist. Die Consumirung von Sauerstoff und Production von Kohlensäure durch das defibrinirte Blut wird durch das Fluorid völlig verhindert, so dafs die Umwandlungen, welche sich in dem nicht mit demselben versetzten Blute vollziehen, dem Leben angehörende Athmungserscheinungen sind. Endlich verlieren auch die grünen Theile der Vegetabilien unter der Einwirkung des Fluornatriums das Vermögen, Kohlensäure zu zersetzen und Sauerstoff frei zu machen. Die Chlorophyllthätigkeit ist also eine dem Leben gehörende Function. — Die Untersuchung lehrt, dafs Fluornatrium (1:100) alle Lebewesen vernichtet und die dem Leben gehörenden Gährungserscheinungen hemmt, ohne die chemischen Gährungsprocesse aufzuhalten. Mittelst desselben vermag man die Natur eines in organisirten Mitteln vor sich gehenden Phänomens festzustellen und zu erkennen, ob es auf einer dem Leben gehörenden oder auf einer diastatischen Wirkung beruht.

Ed. Buchner[1]) berichtete in einer Notiz über *Gährungschemie* über von Ihm angestellte Versuche über die Verwendbarkeit stereochemisch *isomerer* Verbindungen, welche nur relativ asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, wie z. B. Fumar- und Maleïnsäure, für die Ernährung der Mycelpilze. Dieselben ergaben sowohl für *Penicillium glaucum* bei Zimmertemperatur, als auch für *Aspergillus niger* bei 30 bis 35°, dafs, während *Fumarsäure* zur Bildung der Körpersubstanz der Mycelpilze sehr geeignet ist, *Maleïnsäure* dazu durchaus keine Verwendung findet. In Lösungen der letzteren Säure bildete sich selbst nach Wochen nur ein äufserst spärliches Hyphengeflecht, dessen Entstehung auf Rechnung der mit den Gonidien zur Aussaat gelangten Reservenährstoffe zu setzen ist. Die Versuche zeigen auch, dafs die Mycelpilze nicht die Fähigkeit besitzen, Maleïnsäure in Fumarsäure umzuwandeln. Vielleicht ist die Unbrauchbarkeit der Maleïnsäure zur Synthese des Myceliums auf die gleiche Ursache

[1]) Ber. 1892, 1161.

zurückzuführen, welche auch ihr Vorkommen in höheren Pflanzen ausschliefst, wogegen die Fumarsäure in solchen reichlich angetroffen wird.

Die Untersuchung von F. Chiaromonte[1]) über den *Einflufs des Calciumsulfits auf die alkoholische Gährung* führte zu dem Ergebnifs, dafs Calciumsulfit, in geringer Menge (5 bis 10 g per Hectoliter) dem Moste zugesetzt, keine Temperaturerniedrigung in der gährenden Masse herbeiführt und den Gährungsprocefs auch nicht langsamer und regelmäfsiger macht, dafs es in dieser Menge vielmehr die Thätigkeit der Fermente anregt und folglich die Gährung stürmischer gestaltet und sie beschleunigt. In gröfserer Menge (20 bis 30 g per Hectoliter) zugesetzt, verlangsamt Calciumsulfit den Gährprocefs und bei noch vermehrtem Zusatz (100 g per Hectoliter) bringt es ihn völlig zum Stillstand. Die gährungsbeschleunigende Wirkung dieses Sulfits macht sich besonders bei Gegenwart grofser Fermentmengen geltend. Der Zusatz von Calciumsulfit zum Most vermindert stets die Acidität desselben, welches nicht wünschenswerth ist. Um mittelst Calciumsulfits die gewünschte Temperaturerniedrigung bei der Gährung des Mostes zu erzielen, bedürfte es des Zusatzes einer so beträchtlichen Menge davon, dafs die chemische Zusammensetzung und der Geschmack des Weines dadurch stark verändert würde. Der Zusatz von Calciumsulfit in geringer Menge zum Most bewirkt nur eine etwas vollständigere Gährung und in Folge davon die Bildung einer etwas gröfseren Menge Alkohol, ist aber allein wegen dieses geringen Vortheils, den er bietet, doch nicht anzurathen.

Nach Untersuchungen von O. Loew[2]) über die *Selbstgährung der Hefe* ist der aus der Hefe extrahirte Hefeschleim die Ursache der Selbstgährung, da derselbe beim Erwärmen mit Säuren in einen Zucker übergeht; weshalb es wohl möglich ist, dafs auch die Hefe selbst mit einem der Diastase ähnlichen Fermente das Gleiche bewirken kann und dieses gleichsam als Nahrungsmittel aufgespeicherte Kohlenhydrat nach der Umwandlung zur Ver-

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 360. — [2]) Chem. Centr. 1892 b, 1074.

gährung bringt. Mit Chloroformwasser bei 37 bis 39° digerirte Hefe scheidet viel Zucker ab, welcher aber nicht vergährt, weil die Hefe durch das Chloroform getödtet wird, während das diastatische Ferment in der Zelle nicht alterirt wird. Dieser Zucker dreht die Polarisationsebene nach links und ist Lävulose. — H. Will bemerkte hierzu, dafs die Selbstgährung der Hefe sich wahrscheinlich wesentlich auf Kosten des von Errera[1]) in derselben entdeckten, als Reservestoff aufgespeicherten *Glycogens* vollzieht. Nach mikroskopischen Beobachtungen nimmt das Glycogen bei der Selbstgährung der Hefe, sowohl bei dem sehr raschen Verlauf derselben, wenn sich die Hefe im dickbreiigen Zustande befindet, als auch bei der sehr langsamen Gährung, wenn dieselbe unter Wasser aufbewahrt wird, anfangs rascher, dann aber langsamer ab. Der Hefenschleim von Loew ist wahrscheinlich ein Gemenge einer gummiartigen Substanz mit Glykogen.

Die Versuche von Fr. Ravizza[2]) über *Gährung mit* nach der Methode von Pasteur *gereinigten Hefen* ergaben, dafs dieselben auf die Qualität und das Bouquet des Weines keinen Einflufs ausüben. Bei der Vergährung verschiedener Mostsorten einmal mit natürlichen und dann mit gereinigten Hefen konnte niemals ein Unterschied in der Qualität und in dem Bouquet der resultirenden Weine constatirt werden.

Im Anschlufs an Seine früheren Untersuchungen[3]) berichtete Percy F. Frankland gemeinsam mit Wm. Frew[4]) über eine *reine Gährung von Mannitol und Dulcitol.* Diese Gährung wird durch einen von den Genannten zufällig in einer citronensauren Eisenammoniaklösung entdeckten und von Ihnen *Bacillus äthacetosuccinicus* benannten Mikroben verursacht und verläuft bei dem Dulcitol und Mannitol in ganz gleicher Weise. Die Producte derselben sind Aethylalkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure, Wasserstoff und Kohlensäure. Die Gährung ist eine vollständige, wenn die gebildeten gasigen Producte frei in die Luft diffundiren können, dagegen bleiben mehr als 50 Proc. des Dulcitols und

---

[1]) JB. f. 1885, 1873. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 122, 113. — [3]) JB. f. 1891, 2340 f. — [4]) Chem. Soc. J. 61, 254.

Mannitols unvergohren, wenn die Gährung im geschlossenen Raume ohne Luftzutritt vor sich geht. Bei der Operation im geschlossenen Raume findet sich aufser den genannten Gährungsproducten noch Ameisensäure in beträchtlicher Menge, und es ist wohl anzunehmen, dafs bei der Gährung mit Luftzutritt die anfangs sich bildende Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt. Die Zersetzung des Dulcitols und Mannitols erfolgt in zwei von einander unabhängigen Reactionen, nämlich einmal in Aethylalkohol, Kohlensäure und Ameisensäure, sodann in Bernsteinsäure, Essigsäure und Wasserstoff. Beide Reactionen können zusammen in der Gleichung: $3 C_6H_{14}O_6 = 4 C_2H_6O + C_2H_4O_2 + C_4H_6O_4 + 2 CH_2O_2 + 2 CO_2 + 2 H_2$ ihren Ausdruck finden, welche annähernd das Verhältnifs angiebt, in welchem die verschiedenen Producte gebildet werden. — Bei der Untersuchung des bei der Gährung unangegriffenen Dulcitols fanden Dieselben eine *Verbindung des Dulcitols mit Chlorcalcium* von der Formel $C_6H_{14}O_6 . CaCl_2$, welche in Wasser unter Zersetzung löslich, in Alkohol dagegen schwer löslich ist, daraus aber unverändert krystallisirt werden kann. Die durch den Bacillus äthacetosuccinicus hervorgerufene Gährung des Dulcitols und Mannitols ist von der durch den *Bacillus äthaceticus* [1]) und den Pneumococcus Friedländer [2]) bewirkten völlig verschieden, indem ersterer dabei eine sehr viel gröfsere Menge Bernsteinsäure bildet als jene und weiter keiner von jenen im Stande ist, Dulcitol zu vergähren. — Hieran anschliefsend beschreibt Grace C. Frankland [3]) das *morphologische Verhalten dieses Bacillus äthacetosuccinicus.* Auf Plattenculturen mit Gelatinepepton bildet der Bacillus äthacetosuccinicus Colonien von verschiedenem Aussehen, je nachdem dieselben sich auf dem Boden oder auf der Oberfläche der Gelatine befinden. Die auf dem Boden befindlichen Colonien sind von ovaler Form mit glatten Umrissen und gelblich gefärbt. Auf der Oberfläche der Gelatine erscheinen die Colonien entweder als kleiner Nadelknopf, von wo aus sie sich sehr dünn und unregelmäfsig mit leicht gezackten Rändern

---

[1]) JB. f. 1891, 2340. — [2]) Daselbst, S. 2341. — [3]) Chem. Soc. J. 61, 275.

ausdehnen, oder auch weniger durchsichtig und mehr durchscheinend mit scharfen, kreisförmigen Umrissen. Auch auf Agar-Agar wächst der Bacillus schnell; auf Fleischbrühe bildet er eine weifse Haut und einen weifsen Niederschlag unter gleichzeitiger Trübung der Flüssigkeit; auf Kartoffeln wächst er ebenfalls schnell. Unter dem Mikroskop erscheint der Bacillus äthacetosuccinicus als ein kleiner Bacillus von 1,7 bis 2,5 mm Länge und 0,5 bis 1 mm Breite. Da die Quertheilung zwischen den einzelnen Bacillen oft verwischt erscheint, so sieht man sie häufig als kurze Fäden. Sporen bildet der Bacillus nicht und scheint derselbe nur eine vibrirende Bewegung zu besitzen. — Im Weiteren berichteten Percy F. Frankland und J. S. Lumsden[1]) über die *Vergährung von Mannitol und Dextrose mittelst des Bacillus äthaceticus.* Sie fanden als Hauptproducte der durch den Bacillus äthaceticus hervorgerufenen Gährung von Mannitol und Dextrose: Aethylalkohol, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff. Bei der Gährung im geschlossenen Raume findet sich neben diesen Producten stets noch Ameisensäure und scheint dieselbe auch bei derjenigen unter Luftzutritt anfangs gebildet zu werden, aber in Kohlensäure und Wasserstoff zu zerfallen. Die Vergährung des Mannitols durch den Bacillus äthaceticus kann durch die Gleichung: $3\,C_6H_{14}O_6 + H_2O = C_2H_4O_2 + 5\,C_2H_6O + 5\,CH_2O_2 + CO_2$ ausgedrückt werden. Die Producte der Dextrosevergährung durch den Bacillus äthaceticus sind nach ihrem molekularen Verhältnifs: 2,5 Mol. Aethylalkohol auf 1,6 Mol. Essigsäure und 3,1 Mol. Ameisensäure. Sowohl bei der Gährung des Mannitols wie auch der Dextrose bildet sich im Verhältnifs von 1 Mol. eine feste, in Aether unlösliche Säure, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Die Vergährung des Mannitols und der Dextrose durch den Bacillus äthaceticus verläuft im geschlossenen Raume sehr viel weniger vollständig als wie bei Luftzutritt. — Schliefslich berichteten Percy F. Frankland und J. Mac Gregor[2]) über die *Gährung von Arabinose mittelst des Bacillus äthaceticus.* Sie fanden, dafs sich bei der durch diesen letzteren Bacillus be-

[1]) Chem. Soc. J. 61, 432. — [2]) Daselbst, S. 737.

wirkten Gährung der Arabinose im Wesentlichen dieselben Producte bilden, wie bei der durch diesen Bacillus hervorgerufenen Vergährung anderer Kohlenhydrate und polyhydrischer Alkohole, nämlich Aethylalkohol, Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff und Spuren von Bernsteinsäure. Bei der Vergährung im geschlossenen Raume kommt zu diesen noch Ameisensäure hinzu, welche auch bei derjenigen unter Luftzutritt sich anscheinend anfangs bildet, aber dann in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt. Unter den Gährungsproducten findet sich auch hier eine weitere Säure, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Die Zersetzungsproducte der Arabinose finden sich annähernd in folgendem molekularen Verhältniſs: 3 Mol. Alkohol auf 3 Mol. Essigsäure, 4 Mol. Ameisensäure und 1 Mol. noch nicht bestimmter Säure. Bei der im geschlossenen Raume bewirkten Gährung bilden sich Alkohol und Essigsäure im Verhältniſs von 2 : 3 Mol. Hiernach ist bei der durch den Bacillus äthaceticus erfolgten Vergährung der Arabinose das Verhältniſs der erzeugten Essigsäure zu dem entstehenden Alkohol gröſser als wie bei der Vergährung der Dextrose, des Mannitols und des Glycerols, aber kleiner als wie bei der Vergährung der Glycerinsäure.

A. J. Brown[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über den *Einfluſs des Sauerstoffs und der Concentration auf die alkoholische Gährung*, worin Er unter Anwendung der Methode der directen Zählung der Hefezellen mittelst des *Hämatimeters* [2]) nachwies, daſs die Gährungsnährflüssigkeiten die Obergährungshefezellen veranlassen, an Zahl bis zu einem bestimmten Maximum anzuwachsen, welches von der anfangs in die Flüssigkeit zur Erzeugung der Gährung hinein gebrachten Anzahl von Hefezellen ganz unabhängig ist. Wird die Flüssigkeit von Anfang an mit einer das Maximum überschreitenden Anzahl von Hefezellen versetzt, so findet keine Zunahme ihrer Anzahl mehr statt, die Gährungsnährflüssigkeit unterstützt demnach das Anwachsen der Hefezellen ihrer Zahl nach nur bis zu einem gewissen Punkte. Was den Einfluſs des Sauerstoffs auf das Vergährungsvermögen

---

[1]) Chem. Soc. J. 61, 369. — [2]) Pedersen, in den JB. nicht übergegangen.

von Hefezellen anlangt, die ihrer Zahl nach nicht mehr zunehmen, fand Derselbe, dafs die Hefezellen bei Luftzutritt mehr Zucker vergähren als bei Luftabschlufs, und ferner, dafs die Hefezellen in dem ersten Stadium der Gährung, wo sie sich sehr schnell vermehren, auch gleichzeitig verhältnifsmäfsig viel Zucker vergähren, der gewöhnlichen Annahme widersprechend, wonach die Gährung während des ersten Vervielfältigungsstadiums des Hefezellenlebens eine verhältnifsmäfsig schwache ist. Es sei die Ursache davon in dem Umstande zu suchen, dafs der bei Beginn der Gährung in der Flüssigkeit meist immer vorhandene Sauerstoff zwar die Vervielfältigung der Hefezellen unterstützt, aber dagegen ihr Vergährungsvermögen beschränkt. Schliefslich wies der Obige nach, dafs anscheinend eine gleiche Zahl sich nicht mehr vermehrender Hefezellen in derselben Zeit in Zuckerlösungen von 5 bis 20 Proc. Zuckergehalt annähernd dieselbe Menge Zucker vergährt, während sich bei derjenigen von 30 Proc. Zuckergehalt eine nicht unbedeutende Abnahme der Menge des vergohrenen Zuckers bemerkbar macht.

C. J. Lintner[1]) wies in einer „*Zur Frage der Vergährbarkeit von Dextrinen*" betitelten Untersuchung nach, dafs, während L. Medicus und C. Immerheiser[2]) durch Versuche über die Vergährbarkeit des käuflichen Kartoffelstärkezuckers die Frage nach derjenigen von Dextrinen gleichfalls im bejahenden Sinne beantworten zu müssen glaubten, die Versuche genannter Autoren, wenn man unter Dextrinen Spaltungsproducte der Stärke (hier durch Säure) und unter Gährung eine durch echte Saccharomyceten bewirkte Alkoholgährung versteht, für die Vergährbarkeit von Dextrinen nicht als beweiskräftig angesehen werden können. Genannte Autoren dürften nicht mit reinem Dextrin, sondern mit gewöhnlichem rohen Stärkezucker und daraus dargestelltem Dextrin und auch nicht mit reiner, bacterienfreier Hefe, sondern mit Prefshefe gearbeitet haben. Es ist bis jetzt nicht erwiesen, ob der Nichtzucker des käuflichen Stärkezuckers aus Dextrinen

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 328. — [2]) Zeitschr. analyt. Chem. 1891, 665.

— Spaltungsproducten des Stärkemoleküls — besteht. Nach Untersuchungen von A. Wohl[1]) findet bei der Invertirung der Stärke durch Einwirkung der Säure auf Dextrose eine Rückbildung der letzteren in dextrinähnliche Körper statt, deren Identität mit Dextrin nicht nachgewiesen ist, für deren Verschiedenheit von diesem hingegen verschiedene Beobachtungen sprechen. Nun scheint aber der sogenannte unvergährbare Rückstand des käuflichen Stärkezuckers vorwiegend aus solchen Reversionsproducten, wie Wohl sie bezeichnet, zu bestehen, zu welchen auch z. B. die als Bestandtheil des sogenannten Gallicins entdeckte Isomaltose zu rechnen ist. Da ferner die bei den Versuchen genannter Autoren verwendete Prefshefe meist eine grofse Anzahl verschiedener Hefearten und Spaltpilze enthält, so ist das Verschwinden des dextrinähnlichen Rückstandes jedenfalls auf das Zusammenwirken der Spaltpilze und der Hefepilze zurückzuführen. Nach den vom Letzteren mit den aus Stärke durch Diastase entstandenen Malzdextrinen angestellten Versuchen verhalten sich die Dextrine gegenüber dem Saccharomyces cerevisiae derart, dafs sie unvergährbar sind. Mit den aus Stärke durch Säure entstandenen Säuredextrinen wird es sich wohl ebenso verhalten. Es erscheint nämlich nicht unwahrscheinlich, dafs der Abbau des Stärkemoleküls durch Diastase und durch Säure in ganz gleicher Weise erfolgt, lediglich mit dem Unterschiede, dafs die Maltose nur vorübergehend entsteht und alsbald in Dextrose weiter gespalten wird. Was jedoch die Verhältnisse beim Stärkeabbau durch Säure complicirt, ist das Auftreten der „Reversionsproducte“ und dürfte die Trennung derselben vom Dextrin nur schwer gelingen. Die widersprechenden Angaben in der Literatur über die Vergährbarkeit der Dextrine finden ihre Erklärung wohl darin, dafs einmal die Versuche mit isomaltosefreiem, dann aber auch mit isomaltosehaltigem Dextrin angestellt wurden. Bis jetzt ist die Vergährbarkeit nur für die mit Diastase aus der Stärke erhaltene Isomaltose nachgewiesen; wahrscheinlich ist aber mit dieser die im Gallisin vorhandene

---

[1]) JB. f. 1890, 2143 f.

Isomaltose identisch. Die letztere ferner wird bei ihrer Eigenschaft, weniger schnell zu vergähren als Dextrose, trotz ihrer Vergährbarkeit leicht im unvergohrenen Rückstande von käuflichem Zucker aufgefunden, wenn man die Gährung ohne Zusatz von Hefenährstoffen und bei niedriger Temperatur vor sich gehen läſst. Das Vorkommen der Isomaltose im sogenannten unvergährbaren Rückstande des käuflichen Stärkezuckers ist hiernach kein Beweis für ihre Unvergährbarkeit überhaupt.

Derselbe[1]) berichtete über den *schützenden Einfluſs der Stärkeumwandlungsproducte gegenüber der Diastase bei höheren Temperaturen.* Nachdem Er schon früher[2]) nachgewiesen, daſs Diastase bei Gegenwart von Stärke durch Temperaturen von 55 bis 60° weniger geschädigt wird, als bei Abwesenheit der letzteren, wies Er jetzt darauf hin, daſs diese Schutzkraft hauptsächlich darin liegt, daſs durch die Gegenwart der Stärke der Diastase die fermentative Thätigkeit ermöglicht wird, daſs also diese das schützende Moment bildet.

A. Mayer[3]) wies in einer Studie über *Milchsäuregährung* nach, daſs dieselbe auch ohne Gegenwart von freiem Sauerstoff vor sich gehen kann. Das hindert aber nicht, daſs Gegenwart von diesem die Milchsäuregährung begünstigt, und zwar stärker im Anfang, weniger später. Die Menge des hierbei verbrauchten Sauerstoffs ist aber zu gering, als daſs sie in der chemischen Formel der Gährung mit in Betracht kommen könnte. Im Weiteren wies Genannter darauf hin, daſs die Milchsäuregährung in neutraler Lösung am günstigsten verläuft, und Er glaubt aus Seinen Versuchen schlieſsen zu dürfen, daſs eine reine Milchsäuregährung ohne Bildung von Kohlendioxyd vor sich gehen kann. Die Gährung der reinen Säure wird durch eine relativ hohe Temperatur mehr begünstigt als durch eine relativ niedrige. Im letzteren Falle treten Störungen auf, obgleich die Schnelligkeit der Gährung zunimmt. Die Temperaturgrenzen werden zwischen 30 und 40° liegend angenommen, obgleich die Bacterien sich

[1]) Chem. Centr. 1892b, 532. — [2]) JB. f. 1886, 1886 ff.; f. 1887, 2369 ff. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 11, 157 (Ausz.).

auch noch bei 50° und selbst bei 60° cultiviren lassen. Zur Neutralisirung der gebildeten Säure hält Obiger Calciumcarbonat geeigneter als Magnesiumcarbonat, welches wieder dem Zinkcarbonat vorzuziehen ist. Die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure geht, selbst wenn die Flüssigkeit während der Reaction neutralisirt wird, nicht vollständig, sondern immer nur theilweise vor sich. Schliefslich machte Derselbe darauf aufmerksam, dafs bei der Milchsäuregährung Gas in bemerkbarer Menge nicht gebildet wird, weshalb die Umwandlung des *Milchzuckers* in Milchsäure sich einfach durch die Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3$ ausdrücken läfst.

Ch. Richet[1]) untersuchte die *Einwirkung einiger Metallsalze auf die Milchsäuregährung*; Er fand, dafs gewisse Salze, selbst in sehr kleinen Mengen, so z. B. Kupfersulfat und Quecksilberchlorid in Dosen von 1 mg per Liter, die Entwickelung des Fermentes verlangsamen. Eine andere, von der die Fermententwickelung verlangsamenden Dosis ganz verschiedene, ist die die Fermententwickelung hemmende Dosis. Beide Dosen stehen für jede Metallverbindung in einem veränderlichen Verhältnifs zu einander. Ist die die Fermententwickelung hindernde Dosis gleich 100, so ist die die jene Entwickelung verlangsamende Dosis für Quecksilberchlorid 1, für Zinksulfat 10 und für Chlormagnesium 15. Schwächere Dosen wie die einen solchen Vorgang verlangsamende Dosen bewirken stets eine Beschleunigung der Fermententwickelung. Z. B. wirken Kupfersulfat und Quecksilberchlorid in Dosen von 0,0005 g, Gold- und Platinchlorid in Dosen von 0,005 g, Eisenchlorid in einer Dosis von 0,5 g und Chlormagnesium in einer solchen von 20 g per Liter auf die Fermententwickelung beschleunigend. Bei allen Giften mufs man also unterscheiden 1. eine indifferente Dosis, 2. eine die Fermententwickelung beschleunigende Dosis, 3. eine diese verlangsamende Dosis und 4. eine diese hindernde Dosis. Die toxische Wirkung des Giftes beeinflufst weniger die dem Ferment eigenthümliche chemische Activität als seine Wucherung. Die Wirkung des

---

[1]) Compt. rend. 114, 1494.

Giftes beeinflufst wohl die Dauer, aber nicht das Endresultat der chemischen Wirkung. Gewisse chemisch sich sehr ähnliche Metalle sind in ihrer toxischen Wirkung sehr verschieden, je nach ihrem seltenen oder häufigen Vorkommen. Die seltenen Metalle, an welche das Ferment nicht gewöhnt ist, erscheinen giftiger als die häufig vorkommenden Elemente. So hindert Zinksulfat die Fermententwickelung in einer Dosis von 1 g nicht, während Cadmiumsulfat in einer solchen von 0,15 g diese Entwickelung aufhebt, und 0,5 g Zinksulfat oder 0,0075 g Cadmiumsulfat verlangsamen die Fermententwickelung in gleicher Weise. Das Molekül eines Zinksalzes ist demnach 100 Mal weniger giftig als dasjenige eines Cadmiumsalzes. Ebenso ist auch das Molekül eines Eisen- und Mangansalzes 100 Mal weniger giftig als dasjenige eines Kobalt- oder Nickelsalzes. Nach der Stärke ihrer Giftigkeit lassen sich die auf die Milchsäuregährung einwirkenden Metallgifte oberflächlich in drei Gruppen eintheilen, nämlich es wirken in Lösung per Liter giftig: 1. Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum in $^1/_{10}$ Molekül. 2. Eisen, Mangan, Blei, Zink, Uran, Aluminium in $^1/_{1000}$ Molekül und 3. Kupfer, Quecksilber, Gold, Platin, Cadmium, Kobalt und Nickel in $^1/_{100000}$ Molekül.

H. Winternitz[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über das *Verhalten der Milch und ihrer wichtigsten Bestandtheile bei der Fäulnifs*, deren Resultate sich in Folgendem zusammenfassen lassen: Die Milch wirkt auf die *Eiweifs*fäulnifs hemmend ein und verzögert namentlich die Entstehung der ersten und der letzten Eiweifsspaltungsproducte. Dieser Einflufs beruht auf der Gegenwart des Milchzuckers und macht sich unabhängig von der durch die Spaltung dieses letzteren bedingten Säurewirkung geltend. In derselben Weise und in demselben Umfange beeinflufst die Milch auch die *Darm*fäulnifs: sie bewirkt einerseits eine entschiedene Verminderung der Aetherschwefelsäuren im Harne, andererseits das Fehlen resp. die Verminderung der letzten Eiweifsspaltungsproducte in den Fäces, vermindert also dadurch den

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 460.

Zerfall der Eiweifssubstanzen in Producte, welche für den Organismus werthlos, möglicherweise sogar schädlich sind. Der sogenannte Bromkörper (s. u.) ist im Darm vom Eintritt des ductus pancreaticus an nachweisbar. Er entsteht in den oberen Darmabschnitten durch die Fermentwirkung des Pankreassaftes, in den unteren indessen möglicherweise auch durch Fäulnifs. Im unteren Abschnitt des Dickdarmes und in den Fäces ist er nicht enthalten; er wird vom Darm aus vollständig resorbirt und verhält sich auch hierin nicht wesentlich anders als Leucin oder Tyrosin, mit denen er gleichzeitig entsteht. — Hieran anschliefsend machte Derselbe noch einige Angaben über die Untersuchung von Säuglings*fäces*. Er konnte in denselben nie Indol, Skatol oder Phenol, dagegen Oxysäuren stets in gröfserer oder geringerer Menge nachweisen. Auch über die Eiweifsspaltungsproducte im *Käse* machte Winternitz einige Angaben. So fand Er, dafs im Emmenthaler Käse sich stets Oxysäuren vorfinden, während Indol, Skatol und Phenol fehlen. Im Münsterkäse liefs sich das Vorhandensein von Oxysäuren und Indol nachweisen, während Skatol und Phenol fehlten. Endlich im Mainzer Handkäse fand sich neben Oxysäuren auch reichlich Indol, während Phenol nur spurenweise nachweisbar war und der Nachweis von Skatol zweifelhaft blieb. — Ueber den oben erwähnten *Bromkörper* [besser *Tryptophan*, *Proteïnchromogen* genannt [1])] sind noch folgende Angaben nachzutragen: Ein Ueberschufs von Brom wirkt bei der Reaction weit weniger schädlich als ein Chlorüberschufs. Ist der Bromkörper in reichlicher Menge vorhanden, bedarf es zu seiner Ausfällung einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge Bromwasser; selbst ein Ueberschufs von Brom zerstört den Körper nicht, sondern beeinflufst höchstens die Farbenreaction. Ist dagegen der Bromkörper nur in sehr geringen Mengen vorhanden, dann vereitelt schon der geringste Ueberschufs von Brom den Eintritt der Farbenreaction. Unter Umständen tritt auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser zu der betreffenden Probe keine Farbenreaction ein, während dieselbe, mit einer geringen Menge Bromdampf ge-

[1]) Stadelmann, JB. f. 1890, 2165.

schüttelt, schön rothviolette Färbung annimmt. Auf die Nichtbeachtung dieser Verhältnisse ist wohl die Angabe zurückzuführen, dafs das in der Verdauungsflüssigkeit enthaltene Proteïnchromogen bei zu lange fortgesetzter Verdauung wieder zerstört wird. Der Obige vermochte den Bromkörper in Verdauungsflüssigkeiten zu jeder beliebigen Zeit nachzuweisen, wenn er einmal gebildet war. Auch bei vorgeschrittener Fäulnifs von Caseïn unter reichlicher Bildung von Indol, Skatol und Phenol liefs sich der Bromkörper nachweisen, dagegen scheint er bei einer von Anfang an sehr energisch einwirkenden Fäulnifs rascher zerstört resp. umgewandelt zu werden. Was die Zeit der Entstehung dieses Körpers bei der Pankreasverdauung anlangt, so fand es sich, dafs bei der Bereitung einer Verdauungsflüssigkeit aus frischem, fein zerhacktem Rindspankreas durch einstündige Extraction desselben mit Wasser und Aufbewahrung derselben im Trockenschrank bei 40° der Bromkörper längstens nach Ablauf von 30 Minuten deutlich nachweisbar war. Wurde diese Verdauungsflüssigkeit vorher mit fein zerhacktem Fibrin versetzt, so war die Substanz nach derselben Zeit viel reichlicher vorhanden. Bei der Bereitung einer im Liter 2 g Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Verdauungsflüssigkeit aus der Schleimheit eines Schweinemagens und Versetzen derselben mit fein zerhacktem Fibrin liefs sich der Bromkörper bei einer Temperatur von 40° längstens nach sieben Stunden nachweisen; dagegen war der Bromkörper in dem künstlich bereiteten Magensaft, ohne Zusatz von Fibrin, bei 40° auch nach 12 Stunden nicht nachweisbar.

L. Boutroux [1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Brotgährung*. Es gelang Ihm, aus dem in Gährung befindlichen Brotteige resp. aus dem Mehl fünf *Hefearten*, welche Er mit A, A^1, B, C und D bezeichnet, und drei weitere Bacterienarten, welche Er mit α, β und γ bezeichnet, zu isoliren, welche a priori eine nützliche Rolle bei der Brodgährung spielen können. Die Hefeart A ist eine grofse, sehr active, durch ihre grofse Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen besonders charakteri-

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 26, 145.

sirte Hefe, welche schnell und vollständig Gährung erzeugt und sich ohne Hautbildung auf dem Grunde der Culturflüssigkeiten entwickelt. Die Hefe A^1 ist grofs, oval, zuweilen ganz rund, sie erzeugt lebhafte Gährung und ist in ihrem Aussehen der Hefe A sehr ähnlich. Die Hefe B ist klein, bildet auf der Oberfläche der Culturflüssigkeit keine Haut, erzeugt lebhafte, aber nur unvollständige Gährung und ist wahrscheinlich mit dem Saccharomyces minor Engel [1]) identisch. Die Hefe C erinnert an den Saccharomyces exiguus [2]) Rees. Die Hefe D besitzt die Eigenschaft, auf der Culturflüssigkeit eine Haut zu bilden, auf Platten entwickelt sie sich schnell, die Zellen erscheinen unter dem Mikroskop rund und klein mit homogenem Inhalt. Der Bacillus α bildet lange, unbewegliche Fäden und auch einzelne bewegliche Zellen, er ähnelt der Thyrotrix tenuis [3]) Duclaux und dem Bacillus mesentericus vulgatus Vignal. Er ist unfähig, Mehl unter Gasentwickelung zu vergähren, verändert dasselbe aber derart, dafs es für andere Mikroorganismen vergährbar wird. Er löst gekochtes Gluten, saccharificirt Stärke und verändert Glukose nicht. Der Bacillus β, welcher dem Bacillus α ähnlich ist, unterscheidet sich von diesem dadurch, dafs er Stärke saccharificirt und den gebildeten Zucker unter Gasentwickelung vergährt. Der Bacillus γ endlich ist ein Mikrococcus, welcher sich in einem Gemisch von Hefewasser, Glukose und Kreide langsam entwickelt, indem er in der Flüssigkeit eine schwache Gasentwickelung erzeugt. Die weitere Untersuchung ergab, dafs die Hefe ein normaler Bestandtheil des Brotsauerteiges ist und dazu dienen kann, die Brotgährung in Gang zu bringen. Sie entwickelt sich von Teig zu Teig weiter, indem sie sich derartig vervielfältigt, dafs, wenn man zur Anfangsaussaat eine unwägbare Spur Hefe nimmt und sie von Teig zu Teig cultivirt, man diese noch im letzten Teige wiederfindet. Die neben den Hefen sich im Teige noch vorfindenden Mikroorganismen vermögen zwar denselben zu heben, sich aber nicht, wie die ersteren, von Teig zu Teig weiter zu entwickeln. Ein Zusatz von Weinsäure, welcher die Wirkung der

[1]) JB. f. 1872, 855. — [2]) JB. f. 1878, 1158. — [3]) JB. f. 1885, 1874.

Hefe nicht stört, aber hinreicht, um das Heben des Teiges unter dem Einflusse der anderen im Mehl natürlich vorkommenden Mikroben unmöglich zu machen, verhindert weder das Heben des mit Hefe noch des mit Sauerteig versetzten Teiges, mag derselbe aus neutraler oder aus der schon sauren Masse dargestellt sein. Also ist es sowohl in dem neutralen als auch in dem sauren Teige die Hefe allein, welche die Gährung hervorruft. Des Weiteren wies der Obige nach, daſs das *Gluten* bei der Brotgährung sehr wenig verändert wird und ebenso auch die Stärke, daſs diese Gährung vielmehr im Wesentlichen in einer normalen alkoholischen Gährung des im Mehl präexistirenden Zuckers besteht. Da also die Hefe der einzige der Brotbereitung nützliche Mikroorganismus ist, so muſs ihre Entwickelung im Teige so viel als möglich begünstigt werden.

P. Walther[1]) wies im Hinblick auf Fick's *Theorie der Labwirkung und Blutgerinnung*[2]), nach welcher nicht jedes Caseïnmolekül mit einem Fermentmolekül in Berührung zu kommen braucht, um zu gerinnen (nach Ihm in gleicher Weise auch für die Blutgerinnung gültig), darauf hin, daſs es zur Erzielung eines homogenen Coagulums, eines „gleichmäſsigen Bruches", der für die gleichmäſsige Reifung des *Käses* unerläſslich ist, eine Hauptregel beim Caseïnbetriebe sei, daſs die Labflüssigkeit möglichst innig und gleichmäſsig mit der Milch gemischt werde, und ferner, daſs bei der Darstellung keiner einzigen Käsesorte die Gerinnung blitzschnell oder in wenigen Minuten stattfinde. Bei der Bereitung des Emmenthaler Käses dauert die Gerinnung durchschnittlich 30 Minuten, bei französischen Weichkäsen (Brie und Camembert) drei bis fünf Stunden. Das Minimum der Gerinnungszeit ist im Allgemeinen 20 Minuten. Schlieſslich wies Ersterer durch Versuche nach, daſs bei einer sorgfältig ausgeführten Ueberschichtung von *Milch* mit einer sehr kräftigen Labfermentlösung, oder auch bei Ueberschichtung der Lablösung mit Milch die schlieſslich doch durch die ganze Masse erfolgende Ferment-

---

[1]) Biederm. Centr. 1892, 90. — [2]) Pflüger's Archiv für Physiologie 1891, 529 bis 536; in den JB. nicht übergegangen.

wirkung nicht auf einer Fernwirkung beruht, welche Fick dem Labfermente und ebenso auch dem Gerinnungsfermente des Blutes zuschreibt, sondern dafs dieselbe nur darauf zurückzuführen ist, dafs, auch bei möglichster Ausschliefsung von Bewegungsvorgängen, nach längerer Zeit dennoch Ferment in die anderen Schichten gelangt. Auf die Mischung beider Flüssigkeiten ist die Sonderung der Milch in ein specifisch schwereres Gerinsel und ein specifisch leichteres Serum von gröfstem Einflufs. Dadurch mufs das Gerinsel herabsinken, das Serum aber aufsteigen, ein ohne Mischung und Eindringen von Ferment in bis dahin fermentfreie Schichten der Milch nicht denkbarer Vorgang.

Berthelot und G. André[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Gährung des Blutes.* Sie erhielten bei der in einem Zeitraume von 130 Tagen zwischen 35 und 45° erfolgenden Vergährung von defibrinirtem Blut in einer Dichtigkeit von 1,045 bei 15° als Producte: Kohlensäure, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren und feste Stickstoffverbindungen. Die Menge der dabei gebildeten, von Wasserstoff und Stickstoff freien Kohlensäure betrug ungefähr $^1/_{12}$ des im Blute vorhandenen Gesammtkohlenstoffs. Ebenso wurden bei der Gährung ungefähr $^2/_3$ des in den Proteïnsubstanzen des Blutes enthaltenen Stickstoffes in Ammoniak verwandelt. Die Vergleichung der Mengen beider ergiebt, dafs, ebenso wie bei der Gährung des Harnstoffes, so auch bei derjenigen des Blutes Kohlensäure und Ammoniak sich in äquivalenten Mengen bilden. Die bei der letzteren Gährung auftretenden *Fettsäuren* sind stickstofffreie Säuren von der Formel $C_nH_{2n}O_2$, und zwar finden sich alle Säuren von der Ameisensäure an bis zur Capronsäure, hauptsächlich aber Propionsäure und Buttersäure. Flüchtige Verbindungen, wie Alkohol und Aceton, konnten daneben nicht nachgewiesen werden. Es fand sich nur noch eine Spur eines brennbaren, neutralen Körpers, wahrscheinlich eines geschwefelten Aldehydes. Der in den bei der Gährung des Blutes gebildeten flüchtigen Fettsäuren enthaltene Kohlenstoff ist merkwürdiger Weise seinem Gewichte nach die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 453; Compt. rend. 114, 514; Ann. chim. phys. [6] 27, 165.

Hälfte des in den erzeugten festen Stickstoffverbindungen enthaltenen Kohlenstoffs. Vergleicht man endlich die im ursprünglichen Blute enthaltenen Mengen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff mit den aus den, bei der Gährung desselben gebildeten, Verbindungen (Kohlensäure, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren und feste Stickstoffverbindungen) erhaltenen Mengen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, so ergiebt sich, dafs der Kohlenstoff und der Stickstoff sich in der gleichen Menge in den Gährungsproducten wiederfinden, dafs aber der Wasserstoff und Sauerstoff sich auf Kosten der Elemente des die Proteïnsubstanzen lösenden Wassers vermehrt haben, und zwar im Verhältnifs 1:8, d. h. in dem der Elemente des Wassers. Die einzige wesentliche, durch diese beiden Elemente bei der Gährung hervorgebrachte Umwandlung besteht also in einer Fixirung von Wasser, und zwar findet für jedes erhaltene Ammoniakmolekül deutlich eine Fixirung von zwei Molekülen Wasser statt.

W. Eber[1]) berichtete über ein *chemisches Merkmal der Fäulnifs.* Im Anschlufs an die von Ihm früher[2]) veröffentlichte Beschreibung Seines Apparates zur Feststellung der Fäulnifs bei Nahrungsmitteln wies Er auf die Fehler hin, welche bei der Ausführung Seiner Probe gewöhnlich gemacht werden und in einem fehlerhaften Einfüllen des Reagenses (1 Thl. Salzsäure, 3 Thle. Alkohol, 1 Thl. Aether), allzu heftigem Schütteln, unvorsichtiger Abnahme des Verschlusses nach dem Schütteln, unzweckmäfsigem Einsenken der Probe und unzweckmäfsiger Besichtigung der sich entwickelnden Salmiakdämpfe bestehen. Die Reagensgläser mit obiger Säuremischung können so oft benutzt werden, als die Glaswände durchsichtig genug bleiben.

C. Schmitz[3]) berichtete in einer vorläufigen Mittheilung *„zur Kenntnifs der Darmfäulnifs“* über einige von Ihm zur Aufklärung der merkwürdigen Thatsache, dafs bei Milch- oder Kefirdiät die Ausscheidung der *Aetherschwefelsäuren* im Harne sehr bedeutend herabgesetzt wird, unternommene Versuche, deren Resultate sich in Folgendem zusammenfassen lassen: Bei Fütterungsversuchen

[1]) Chem. Centr. 1892a, 445. — [2]) Daselbst 1891b, 392 (in den JB. nicht übergegangen). — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 401.

mit der gewöhnlichen Nahrung zugesetztem *Milchzucker* trat keine merkbare Herabminderung in der Ausscheidung der Aetherschwefelsäuren ein. Ebenso bewirkte Zugabe von freier Salzsäure zum Futter beim Hunde keine Verminderung der Ausscheidung dieser Sulfosäuren. Dem gegenüber bewirkte beim Menschen die Zufuhr von freier Salzsäure in Dosen von 40 bis 50 Tropfen einer 10 procentigen Lösung während eines Tages eine merkliche Herabsetzung der Darmfäulnifs, die an einigen Tagen eine Zunahme von 40 Proc. erfuhr. Derjenige Bestandtheil in der Milch und in dem Kefir, welcher auf die Herabminderung der Aetherschwefelsäuren im Harn den gröfsten Einflufs ausübt, ist nach den Beobachtungen von Schmitz der Käsestoff. Es ist bis jetzt kein Stoff unter der grofsen Zahl der Desinfectionsmittel bekannt, welcher die Fäulnifsprocesse des mit Nährstoffen gefüllten Darmes so stark herabsetzen kann, wie die Fütterung mit frischem *Käse*.

A. Gawalowski[1]) berichtete über die *Darstellung und Aufbewahrung von keimfreiem, destillirtem Wasser*. Zur Darstellung desselben wird bereits destillirtes, mit einem Körnchen Kaliumpermanganat versetztes Wasser verwendet, welches aus einer kleinen Glasretorte verkocht wird. Bevor man den Wasserdampf condensirt, läfst man denselben einige Zeit durch den ganzen Apparat streichen. Darauf wird das Wasser direct durch den Tubus in das Tropffläschchen destillirt, in welchem es auch aufbewahrt wird. Der Tubus wird dann durch ein mit Watte gefülltes und mit einem Stopfen versehenes Kugelrohr geschlossen und das Ausflufsröhrchen später durch ein darüber gestülptes, mittelst eines Dichtungsringes befestigtes Probirröhrchen, in welchem sich ein mit Pyrogallussäurekalilösung getränkter Baumwollpropf befindet, geschützt. Aber auch in einem solchen Gefäfse soll das Wasser nie über einen Monat aufbewahrt werden.

R. Heinz und A. Liebrecht[2]) berichteten über *Alumnol, ein neues Adstringo-Antisepticum*. Da die bisher bekannten Adstringentien von dem eiweifshaltigen Secret oder Transsudat ausgefällt werden und in unlöslichen Verbindungen auf der Ober-

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 483. — [2]) Daselbst 1892b, 1083.

fläche von Wunden etc. haften bleiben, so dafs sie nicht die in den tieferen Schichten sich abspielenden entzündlichen Vorgänge zu beeinflussen vermögen, empfehlen die Obigen die Aluminiumsalze der *Naphtolsulfosäuren* als geeignetste Verbindungen, welche, oberflächlich nicht festgehalten, auch in den tieferen Gewebsschichten ihre adstringirende resp. antiseptische Wirkung ausüben können. Zwar wird dem Aluminiumacetat auch eine Wirkung in die Tiefe zugeschrieben, dasselbe gestattet aber nur eine beschränkte Anwendung, da es nur in wässeriger Lösung existirt. Zu den Aluminiumsalzen der Naphtolsulfosäuren gehört das *Alumnol*, welches 5 Proc. Aluminium und 15 Proc. Schwefel enthält. Es ist ein weifses, nicht hygroskopisches, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver. Lösungen von 40 und mehr Procent verändern sich nicht. In Alkohol löst sich das Alumnol, mit blauer Fluorescenz, ferner ebenfalls in Glycerin, dagegen nicht in Aether. Es besitzt reducirende Eigenschaften, wie aus seinem Verhalten gegen Silbernitrat hervorgeht; mit Eisenchlorid giebt es eine selbst in starker Verdünnung wahrnehmbare Bläuung. In Folge dieser reducirenden Wirkung dunkelt das Alumnol an der Luft etwas nach und werden die Alumnolsalben mit der Zeit unansehnlich. Hierdurch wird aber die Löslichkeit des Alumnols und seine sonstigen Eigenschaften nicht verändert. Die Alumnollösungen reagiren sauer, fällen Eiweifs; der hierbei entstehende Niederschlag löst sich aber wieder in einem Ueberschufs von ersterem auf, welches Verhalten es dem Alumnol ermöglicht, mit dem eiweifsreichen Gewebsaft in die Tiefe der Gewebe zu dringen. Auch in eitrigen Secreten löst sich das Antisepticum auf. Eine 1 procentige Lösung des Salzes vermag erst nach 24 stündiger Einwirkung Bacillen und Sporen von Milzbrand, Pyocyaneus, Prodigiosus u. s. w. zu tödten. Die keimtödtende Wirkung ist also nur gering, dagegen ist die wachsthumshemmende Kraft stärker, sie beginnt schon bei 0,01 procentigen Lösungen; 0,4-procentige dagegen verhindern absolut jedes Wachsthum. Die adstringirende Wirkung des Alumnols wurde am Mesenterium des Frosches geprüft, wobei 0,0025 bis 0,005 Proc. geringe, 0,01 bis 1 Proc. bedeutende gefäfsverengende Wirkungen hervorriefen.

Erst 5procentige Lösungen bewirken erhebliche Reizungen. Nach Einspritzung in die Blutgefäfse bildet das Alumnol bei starker Concentration und Anwendung gröfserer Mengen Gerinnsel, welche durch Thrombenbildung im Herzen den Tod schnell herbeiführen. In den Magen gebracht bewirkt das Alumnol in fester Substanz oder in 10- bis 20procentigen Lösungen zwar keine Aetzung, aber heftige Reizung, welche starke Diarrhöen hervorruft. Subcutan wirkt es erst in sehr beträchtlichen Dosen toxisch.

A. Trillat[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *antiseptischen Eigenschaften des Formaldehydes (Formols)*, worin Er zunächst die Mengen desselben im Verhältnifs zu Sublimat bestimmte, welche im Stande sind, die Fäulnifs von 1 Liter *Bouillon* hintenanzuhalten. Er fand, dafs die Wirkung des Formaldehyds bei einer Dosis von 1:50000 auf die Verlangsamung der Zersetzung schon sehr merklich ist. Bei einer Dosis von 1:25000 veränderte sich die Bouillon vier Tage lang nicht, während die mit der entsprechenden Menge Sublimat versetzte sich jedoch schon nach 24 Stunden zersetzte. Bei einer Dosis von 1:12000 blieb die Bouillon wochenlang unverändert, während die mit Sublimatlösung 1:6000 vermischte sich nach fünf bis sechs Tagen zersetzte. Mit Bacillus anthracis versehene Brühe wurde durch Formaldehydlösung 1:25000 steril gemacht. Auch auf die Bacillen des *Speichels* übte der Formaldehyd eine bemerkenswerthe Wirkung aus. Eine Lösung von 1:50000 verlangsamte merklich die Wirkung dieser Mikroben, eine solche von 1:30000 bewirkte fünf Tage lang keine Veränderung in einer mit Speichelbacillen versetzten Bouillon, und endlich eine von 1:1000 tödtete die Speichelbacillen in weniger als zwei Stunden. Auch auf die Bacterien der Abwässer wirkte eine Formaldehydlösung von 1:1000 schon nach einigen Stunden tödtend, während eine Lösung von 1:20000 genügte, um mit solchen Bacterien geimpfte Gelatineplatten zu sterilisiren. Subcutane Injectionen von Formaldehyd waren beim Meerschweinchen in Dosen von 0,53 und 0,66 g per Kilogramm nicht tödtlich,

---

[1]) Compt. rend. **114**, 1278; Monit. scientif. [4] **6**b, 490.

während eine Dosis von 0,80 g schnell tödtlich wirkte. Die mit Formaldehyd injicirten Meerschweinchen gaben einen nicht faulenden Harn. Eine intravenöse Injection von Formaldehyd in einer Dosis von 0,038 g per Kilogramm war auf Kaninchen ohne Wirkung. Ebenso wie die fäulnifshemmende ist auch die *gährungs*hemmende Wirkung des Formaldehyds sehr bemerkenswerth. Mit Formaldehydlösung von 1:4000 versetzter *Wein* wird zwar nicht sauer, aber vollständig entfärbt. Die Extractivstoffe und natürlichen Farbstoffe werden durch denselben in der Kälte nach einigen Tagen, in der Wärme nach einigen Stunden niedergeschlagen. Dagegen werden durch diesen Aldehyd die aus dem Steinkohlentheer stammenden Farbstoffe im Allgemeinen nicht gefällt, sondern in andere Farbstoffe umgewandelt. In Formaldehydlösung getauchte Felle absorbiren dasselbe schnell und erhalten dadurch lederähnliche Natur. Ebenso erhält sich in die Aldehydlösung getauchtes Fleisch unendlich lange unverändert. Formaldehyd coagulirt Blut wie Albumin und giebt mit letzterem eine durchsichtige Masse von gelatineartigem Aussehen. Die Verbindung wirkt in Dampfform ebenso antiseptisch wie in wässeriger Lösung. Im Grofsen gewinnt man den *Formaldehyd* durch Ueberleiten von Methylalkoholdämpfen über rothglühende Kohle. Trillat bediente Sich bei Seinen Untersuchungen einer 40 procentigen Lösung. In concentrirteren Lösungen verwandelt sich der Formaldehyd in *Trioxymethylen*, $(CH_2O)_3$, welches die gleichen antiseptischen Eigenschaften besitzt. Als Reagens auf Formaldehyd gebrauchte Derselbe aufser ammoniakalischer Silbernitratlösung eine sehr verdünnte wässerige Anilinlösung, welche durch Formaldehyd weifs, wolkig, in Folge von gebildetem *Anhydroformaldehydanilin*, $C_6H_5N{=}CH_2$, gefällt wird, eine Reaction, welche auch Acetaldehyd giebt.

Derselbe[1]) fand, dafs der *Formaldehyd* auch in recht schwachen Lösungen das Wachsthum der verschiedensten Mikroorganismen verhindert, dieselben aber nicht abtödtet. Die tödtliche Dosis bei subcutaner Injection liegt für Meerschweinchen bei 0,8 g pro Kilogramm Thiergewicht.

[1]) Chem. Centr. 1892a, 524.

Hans Aronson[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *antiseptischen Eigenschaften des Formaldehyds*, worin Er die Angaben von Trillat[2]) über die antiseptische Wirkung des genannten Körpers bestätigt. Nach Seinen Versuchen blieb mit Typhysbacillen geimpfte Nährbouillon bei einem Gehalt von 1:20000 Formaldehyd steril und das Wachsthum war in Lösungen von 1:40000 aufserordentlich geschwächt. Die Versuche mit *Staphylococcus pyogenes aureus* und den *Milzbrandbacillen* ergaben ungefähr die gleichen Werthe, nämlich keine Vermehrung bei Lösungen von 1:20000, sehr behinderte Entwickelung bei solchen von 1:40000, und keine sichere Einwirkung bei denjenigen von 1:80000. Culturen von Diphtherieserum wuchsen nicht bei der Concentration des Aldehyds von 1:250, und bei anderen Versuchen wirkten schon Verdünnungen von 1:400 nach 10 Minuten langer Einwirkung völlig sterilisirend. Durch dickere Schichten hindurch wirkt der Formaldehyd nicht mehr ein, aber auch schon Dämpfe der Substanz vermögen die Entwickelung der Diphtheriebacillen zu hemmen, und unter dem Einflufs von nicht mehr tödtlichen Mengen dieser Aldehyddämpfe verlieren die Bacillen ihre Virulenz. Einige Formaldehydderivate, wie z. B. seine Natriumdisulfitverbindung, und vor Allem der *Oxychlormethyläther* und das *Trioxymethylen*, besitzen ebenfalls antiseptische Eigenschaften. Ein Zusatz von 0,05 Trioxymethylen zur Nährgelatine macht diese für den Staphylococcus steril. Für höhere Organismen ist der Formaldehyd nicht so giftig wie für die Bacterien. Die Einathmung seiner Dämpfe wird von Thieren verhältnifsmäfsig gut vertragen. Für Kaninchen sind Dosen von 0,3 g Formaldehyd pro Kilogramm, subcutan eingespritzt, tödtlich. Der Aldehyd geht unverändert in den Harn über. Auch *Acetaldehyd*dämpfe wirken auf Diphtheriebacillen kräftig antiseptisch. Die Dämpfe des *Zimmtaldehyds* besitzen den Diphtheriebacillen gegenüber keine besonders stark hemmenden Eigenschaften; *Benzaldehyd* ist wirksamer.

E. Duclaux[3]) berichtete über die *antiseptische Wirkung der*

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 579. — [2]) Siehe diesen JB., S. 2270 f. — [3]) Chem. Centr. 1892 b, 924.

Ameisensäure. Nach Seinen Untersuchungen vermag die Ameisensäure nicht nur das Wachsthum der Schimmelpilze und Hefen, wie an Penicillium glaucum, Aspergillus niger, Botrytis bassiana, an Saccharomyceten, Tyrothrix tenuis und geniculatus nachgewiesen wird, zu hemmen, sondern auch dasjenige pathogener Bacterien. In einer 60 mg Ameisensäure pro Liter enthaltenden Bouillon vermochten weder Milzbrand noch der Pyocyaneus und die Hühnercholera zu gedeihen; der Streptococcus pyogenes verträgt 160 mg Ameisensäure nicht. Aehnlich verhält sich auch *Weinsäure*, welche schon bei 50 mg pro Liter auf die Milzbrandbacillen wachsthumhemmend einwirkt und die Hühnercholerabacillen ganz vernichtet, während bei dem Pyocyaneus die Wachsthumshemmung erst bei einem Gehalt von 120 mg Weinsäure pro Liter eintritt. Der Streptococcus pyogenes verträgt selbst einen Gehalt von 200 mg Weinsäure.

E. Sandvik[1]) veröffentlichte Versuche über die *relative Antiseptik bei isomeren Benzol- und Methanderivaten.* Er untersuchte die antiseptischen Wirkungen der *Hippursäure* nebst der ihr isomeren (meta) *Acetylamidobenzoësäure* und fand, dafs die letztere Säure erheblich gröfsere antifermentative Eigenschaften besitzt. Nach ihren physiologischen Wirkungen ist die erstere Säure als eine aliphatische, die letztere als eine aromatische Verbindung anzusehen, obgleich beide ihrer Zusammensetzung nach gemischte Verbindungen sind. Hieran knüpfte der Obige noch einige Bemerkungen über die Paarungsprocesse im Thierorganismus, welche die Ueberführung giftiger Stoffe in nicht giftige bezwecken.

Stackler[2]) berichtete über eine *Asaprol* genannte, *lösliche Naphtolverbindung* von der Formel $C_{10}H_6(-SO_3H_{\alpha}, -OH_{\beta})$, welche neutral reagirt, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, durch die Wärme nicht verändert wird, nicht reizend wirkt, von den Verdauungsorganen nicht angegriffen wird, nur geringe toxische Wirkung besitzt und schnell in den Urin übergeht. Kaninchen unter die Haut injicirt, ruft sie keine locale Störungen

1) Ber. (Ausz.) 1892, 802. — 2) Compt. rend. 114, 1027.

hervor. Auf 1 kg lebendes Gewicht bezogen werden die Dosen von 16 cg (15 Tage lang alle zwei bis drei Tage injicirt) und von 6,6 cg (zwei Monate lang alle drei bis vier Tage injicirt) von den Thieren sehr gut ertragen. Eine einmalige Injection von 28,5 cg wird nur schlecht ertragen und eine Dosis von 50 cg verursacht den Tod binnen wenigen Stunden. Die Wirkung dieser Verbindung auf Culturen lebender Mikroorganismen ist folgende: 10 cg davon verlangsamen in 5 cg der entsprechenden Nährbouillon die Culturen der asiatischen Cholera, von Herpes tonsurans und des Bacillus des typhoïden Fiebers; 15 cg derselben hemmen die Cultur der asiatischen Cholera, von Herpes tonsurans, des Bacillus des typhoïden Fiebers, des Streptococcus aureus, sowie des Pestbacteriums und verlangsamen die Cultur des Bacillus pyocyaneus; 30 cg der Substanz tödten alle diese Verbindungen. Beim Menschen wirkte die Verbindung in Dosen von 1 bis 4 g als Medicament günstig bei mehreren Fällen von Gicht und in verschiedenen Fällen von Rheumatismus. Manchmal vermehrte sie die Harnabsonderung, verminderte sie aber nie. Antithermisch bei verschiedenen infectiösen Zuständen, Typhysfieber, heftigem Gelenkrheumatismus wirkend, heilte sie letztere Krankheit sehr schnell.

A. Trillat[1]) gab in einer längeren Abhandlung eine Uebersicht über *die aus dem Steinkohlentheeröl gewonnenen Antiseptica und Medicinalproducte.* Nachdem Er auf die von Dujardin-Baumetz[2]) beobachtete Beziehung zwischen der Molekularconstitution und den antiseptischen wie therapeutischen Eigenschaften hingewiesen, wonach die antiseptische Kraft durch die Hydroxylgruppe, ferner die Temperatur herabsetzende Wirkung durch die Amidogruppe charakterisirt wird und die unempfindlich machende Wirkung sich bei den Amidokörpern findet, deren Wasserstoff durch ein Radical der Fettreihe ersetzt ist; nachdem Er ferner gezeigt, dafs vom Benzol ausgehend die bacterientödtende Kraft sich in dem Verhältnifs erhöht, als der Wasserstoff darin durch Alkyl, Hydroxyl, Carboxyl ersetzt wird, dafs die eine Keton-

---

[1]) Monit. scientif. [4] 6a, 5, 166, 338. — [2]) Compt. rend. 108, 571; JB. f. 1889, 2191.

gruppe CO enthaltenden Verbindungen eine den Säuren analoge antiseptische Wirkung zeigen, dafs dagegen die Einführung von Stickstoff in die Kohlenwasserstoffe die Wirkung hat, die antiseptische Wirkung abzuschwächen, beschreibt Er die Darstellung der aus dem Steinkohlentheeröl gewonnenen Verbindungen. Diese betrafen: 1. die Darstellung der direct aus dem Theer gewonnenen Verbindungen, wie Kreolin, Thiol, Lysol, Ichthyol; 2. die Darstellung der Gruppe der Phenole und ihrer Derivate, wie Phenol, Kresol, Aseptol, Sozojodol, Thymol, Aristol, Europhen, Resorcin, Guajacol, Pyrogallol, Naphtalin, p-Naphtol, Mikrocidin, Benzoësäure, Salicylsäure, Dithiosalicylsäure, Salol (Salicylsäureäther), Disalol, Betol, Guajacolcarbonsäure, α-Oxynaphtoësäure, Dermatol, Hypron (Acetophenon), Benzosol (Benzoylguajacol), Benzonaphtol; 3. die Darstellung der Gruppe der eine Amid- resp. Imidgruppe enthaltenden Verbindungen, wie Antifebrin (Acetanilid), Exalgin (Monomethylacetanilid), Phenacetin (p-Acetophenetidin), Methylphenacetin, Aethylphenacetin, jodirtes Phenacetin, Phenocol, Salophen (Acetyl-p-amidophenolsalicylsäureäther), Sulfaminol (Thiooxydiphenylamin), Benzoylamidophenylessigsäure (Benzoylamidophenylessigsäurephenoläther), Saccharin, Methylsaccharin, Hydracetin; und 4. die Darstellung der Gruppe der Chinolin-, Pyridin-, Pyrazol- und Pyrrolverbindungen, wie Pyridin, Chinolin, Kairolin, Kairin, Thallin, Orexin (Phenyldihydrochinazolinchlorhydrat), Antipyrin (Dimethylphenylpyrazolon), Hypnal (Antipyrinjodür), Jodol (Pyrroltetrajodür).

H. Laser [1]) veröffentlichte Untersuchungen über *Saprol, ein neues Desinfectionsmittel für Fäcalien*, nach welchen das Saprol um so mehr von den in ihm enthaltenen Desinficiens abgiebt, je alkalischer die Flüssigkeit reagirt, wie es bei Fäcalien der Fall ist. Urin wird durch Ueberschichten mit Saprol vor Zersetzung bewahrt. $^1/_2$ ccm Saprol schützt 250 ccm Urin in einer 13 cm hohen Schicht von 6 cm Durchmesser vor Zersetzung, während letzteres in flacher Ausdehnung von 20 bis 21 cm Durchmesser und 3 bis 4 cm Höhe hierfür nur den dritten Theil Saprol gebraucht.

[1]) Chem. Centr. 1892b, 727.

Cholerafäces werden durch $^1/_2$ Proc. Saprol in 24 Stunden, Typhusfäces durch $^1/_2$ Proc. davon in 48 Stunden und durch 1 Proc. desselben in 24 Stunden desinficirt, wonach also 1 Proc. zur Desinfection von Cholera- und Typhusfäces hinreicht. Ferner genügen 25 ccm Saprol, um eine Closettonne mit Inhalt über acht Tage geruchlos zu erhalten.

b) Fermente.

O. Loew[1]) veröffentlichte einen Beitrag *zur Kenntnifs der chemischen Fähigkeiten der Bacterien*, worin Er nachwies, dafs das *Glyoxal*, das *Pinacon* (Tetramethylglycol) und das *Aethylendiamin* zu den Körpern gehören, welche nicht giftig, aber zur Ernährung der Bacterien untauglich sind. Während das Aceton Ernährungsfähigkeit zeigt, besitzt das Diacetonamin diese Eigenschaft nur in sehr geringem Grade. Ein sich in einer 0,5 procentigen Nährlösung von formaldehydschwefligsaurem Natrium fortpflanzender Pilz entwickelte sich in den Lösungen obiger drei Verbindungen nicht, während er in den Controllösungen von Acetonitril, Methylalkohol, essigsaurem Natrium und Kreatin sehr gut gedieh. Aus jenen drei Verbindungen kann offenbar deshalb keine Eiweifsbildung stattfinden, weil bei derselben zunächst bestimmte Atomgruppen durch Oxydation und spaltende Thätigkeit (in einzelnen Fällen auch durch reducirende Vorgänge) geformt werden, bevor die Eiweifsbildung beginnen kann. Nach der Theorie des Genannten ist diejenige Atomgruppe, welche bei der Eiweifsbildung zunächst hergestellt werden mufs, der *Formaldehyd* resp. die damit isomere Gruppe CHOH. Diejenigen Verbindungen, bei welchen die Bildung dieser Gruppe auf Schwierigkeiten stöfst, sind auch keine Nährstoffe. Verbindungen, in welchen z. B. sich eine Anhäufung von Methylgruppen findet, sind für die Ernährung der Bacterien unbrauchbar. So ist das Trimethylamin eine weit schlechtere Kohlenstoffquelle wie das Methylamin, und die Trimethylessigsäure dürfte ein schlechterer Nährstoff sein als die isomere, normale Baldriansäure.

---

1) Chem. Centr. 1892b, 726.

Derselbe[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *chemischen Verhältnisse des Bacterienlebens.* Er theilt die Bacterien, indem Er ihre chemischen Wirkungen auf die ihnen gebotenen Nährstoffe einer theoretischen Betrachtung unterzieht, in drei Gruppen, nämlich 1. in solche, welche nur von *Eiweifs*stoffen und deren nächsten Verwandten leben können; 2. in solche, welche aus *kohlensaurem Ammonium* ihre organische Substanz bilden (Nitromenas) und 3. solche, welche von zahlreichen, den Proteïnstoffen fernstehenden organischen Substanzen zu leben und daraus ihr Protoplasma zu bilden vermögen. Auch bezüglich der Nährstoffe und ihres förderlichen Einflusses auf die Ernährung der Mikroorganismen ergeben sich gewisse allgemeine Gesetze. Danach sind hydroxylirte *Säuren* besser als die nicht hydroxylirten (Milchsäure gegenüber Propionsäure), mehrwerthige *Alkohole* besser als z. B. Propylalkohol. Der Nährwerth der Fettsäuren nimmt mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome ab. Dagegen erhöht der Eintritt von Aldehyd- oder Ketongruppen ihre Nährfähigkeit. Bei gesteigerter Labilität der Aldehydgruppen kann jedoch Giftwirkung eintreten. Auch bezüglich der Giftwirkung auf die Bacterien läfst sich eine Gesetzmäfsigkeit ableiten. So giebt es allgemeine Giftwirkungen und specielle, d. h. solche, welche nur das Plasma bestimmter Organismen tödten, also mit dem molekularen Aufbau dieses Plasmas im Zusammenhange stehen. Die *Gährthätigkeit* der Bacterien erklärt der Obige aus dem Verhalten gewisser Mikroorganismen, bei 80° oder durch Culturverfahren die Gährfähigkeit zu verlieren, ohne abzusterben, resp. dadurch, dafs sich aus dem Protoplasma eine specielle Partie herausdifferenzirt hat, welche mit der Gährung betraut ist. Diese kann unter bestimmten Bedingungen absterben, das übrige Plasma aber erhalten bleiben. Aus dem Gährmaterial entsteht bei der *Eiweifsbildung Formaldehyd.* In der Reihe der Spaltpilzgährungen lassen sich mit Rücksicht auf die Ernährung der Pilze durch den Gährprocefs drei Haupttypen unterscheiden, nämlich 1. der vergährende Körper kann bei Ausschlufs von Luft nicht zur

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 444.

Eiweifsbildung dienen; 2. er ist zugleich der eiweifsbildende und 3. er ist schon ein Proteïnstoff oder ein demselben verwandter Körper (Mucin, Glutin etc.).

Bohuslav Rayman und Karl Kruis [1]) veröffentlichten *chemisch-biologische Studien.* Sie zeigten, dafs das Gährungsproduct der Reinculturen der normalen *Saccharomyceten* bei der in den Brauereien üblichen Temperatur ein einziger Alkohol: *Aethylalkohol*, ist, welcher neben lebender Hefe jahrelang im Biere verbleibt, wenn dasselbe bei niedriger Temperatur ohne Luftzutritt aufbewahrt wird. Bei Luftzutritt aber steigt die Hefe an die Oberfläche, bildet hier eine Kahmhaut und es tritt Oxydation ein, wobei der Alkohol zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird. Ueberläfst man die Saccharomyceten in einem geeigneten Medium längere Zeit sich selbst, so vergähren sie Kohlenhydrate, aber einige *Dextrine* bleiben auch nach Jahren davon unberührt. Bei einem derartigen Hungern werfen sich die Saccharomyceten auf die *Eiweifs*körper, hydratisiren dieselben und es entstehen Amide und Ammoniumsalze organischer Säuren. Aber aufser diesem Hydratationsvermögen besitzen die Saccharomyceten noch die Kraft, die Producte aus dem Eiweifs zu Ameisensäure und Valeriansäure zu oxydiren. Aus reiner Würze entsteht Ameisensäure neben Kohlensäure, auch ohne Mitwirkung von Mikroben durch blofsen Chemismus, durch jahrelangen Einflufs des Sauerstoffs der Luft. Die aus allen Kahmhäuten gezüchteten Individuen behalten durch Vererbung dieses Oxydationsvermögen, wenn man sie die Gährung bei einer etwas erhöhten Temperatur durchführen läfst, wobei sich dann, wie es scheint, zu dem Aethylalkohol noch spurenweise Amylalkohol gesellt. Läfst man sie aber nach den Bedingungen der Bierbrauerei die Gährung durchführen, verlieren sie dieses Vermögen. An diesen Organismen kann man zweierlei Reactionen unterscheiden, nämlich 1. in dem Medium, in welchem sie vegetiren, und 2. in der Substanz des eigenen Körpers, in dem unter normalen Verhältnissen im Medium vorwiegend zuckerspaltende, im Körper der Organismen dagegen

[1]) Chem. Centr. 1892a, 211.

stickstoffsynthetische Reactionen stattfinden. Im pathologischen Zustande verlaufen dagegen neben stickstoffabspaltenden Vorgängen im Medium fettbildende Processe (Kohlenhydratspaltung) im Körper derselben. Die Gährung selbst ist vielleicht auch nur eine wechselweise Hydratation und Dehydratation. Aus den Kohlenhydraten können Körper der Alkylenoxydstructur entstehen, die den Sauerstoff umlagern, sowie es die Alkylenoxyde thun, indem sie Aldehyde und Ketone bilden. Bei der Gährung entsteht durch die Umlagerung des Sauerstoffs eine sauerstofffreie Kette und am Ende des Moleküls sammelt sich dann der Sauerstoff bis zum Kohlendioxyd oder Carboxyl an.

Arloing[1]) untersuchte den *Einflufs von Mineralfiltern auf Substanzen mikrobischen Ursprungs enthaltende Flüssigkeiten.* Als Versuchsflüssigkeit diente Ihm der von den Zuckerrüben nach der Gährung ablaufende Saft, welcher aufser freien Säuren (Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure) diastaseartige, durch Alkohol fällbare Substanzen und in wässerigem Alkohol lösliche Verbindungen enthält. Bei der Filtration dieses Saftes durch ein *Chamberlandfilter* unter drei Atmosphären Druck wurden von diesen Verbindungen auf demselben 19,89 Proc. der in Wasser löslichen, 20,48 Proc. der durch Alkohol fällbaren Verbindungen und 33,8 Proc. der freien Säuren zurückgehalten. Unter den jenen Alkoholniederschlag bildenden Verbindungen ist ein Theil in Wasser löslich, ein anderer völlig unlöslich. Wird die Flüssigkeit durch ein Papierfilter filtrirt, so findet sich in dem Niederschlag der in Wasser lösliche Theil zu dem unlöslichen in einem Verhältnifs von 4,04 : 1; wird die Flüssigkeit aber durch ein Mineralfilter filtrirt, so ist das Verhältnifs dieser beiden Körper im Niederschlag wie 8,42 : 1. Das Mineralfilter hält hiernach eine verhältnifsmäfsig viel gröfsere Menge von in Wasser nach der Einwirkung von Alkohol unlöslichen als von darin löslichen Körpern zurück. Je öfter ein Chamberlandfilter benutzt wird, um so stärker vermindert sich seine zurückhaltende Wirkung. Das Chamberlandfilter vermindert also den Gehalt der Filter-

[1]) Compt. rend. 114, 1455.

flüssigkeiten an organischen stickstoffhaltigen und Kohlenwasserstoffverbindungen, aber diese Wirkung ist nicht bei allen neuen Filtern unter gleichen Bedingungen dieselbe und sie ist bei Benutzung von schon gebrauchten Filtern äufserst veränderlich. Im Vergleich zum Chamberlandfilter wurde durch ein Garros-*asbestfilter* 6,17 Proc. der in Wasser löslichen, 41,16 Proc. der durch Alkohol fällbaren Verbindungen und 2,85 Proc. der freien Säuren zurückgehalten. Das Asbestfilter hält also im Verhältnifs zum Chamberlandfilter weniger von der Gesammtmenge der löslichen Verbindungen, aber viel mehr von den diastaseartigen Verbindungen zurück. Die Versuche zeigen, dafs die Mineralfilter bei ihrer Anwendung im hygienischen Interesse zwar von grofsem Nutzen sind, für experimentelle Untersuchungen aber grofse Nachtheile haben, da die durch sie erhaltenen Filtrate sich schwer vergleichen lassen.

R. Lezé[1]) zeigte, dafs eine *Trennung von Mikroorganismen mittelst der Centrifuge* sich leicht bewerkstelligen läfst, indem die in Gährung sich befindlichen Flüssigkeiten beim Centrifugiren klar werden und einen klebrigen, gelatinösen Niederschlag abscheiden, welcher sich zum gröfsten Theil aus lebenden Organismen zusammensetzt. Lezé schied auf diese Weise die Organismen aus einer grofsen Anzahl vergährender Flüssigkeiten aus, indem Er z. B. gährenden Most, ebensolchen Heuaufgufs, Milch oder von der Sahne oder dem Caseïn durch Gerinnen getrenntes Milchserum, Jauche, schimmelnde Zuckerlösungen, in Essiggährung befindliche Weine centrifugirte. Je gröfser die Dimensionen der Organismen sind, um so leichter scheinen sie sich mittelst der Centrifuge abzuscheiden. Z. B. lassen sich auf diese Weise das Mycelium und die *Schimmelsporen*, ebenso auch die *Saccharomyceten* sehr leicht isoliren, während es bei den *Bacterien* nur unvollkommen gelingt. Um durch Verminderung der Dichtigkeit der Flüssigkeiten eine leichtere Trennung zu bewirken, kann man die zu centrifugirenden Flüssigkeiten entweder erwärmen oder durch andere Flüssigkeiten (z. B. Alkohol) verdünnen. Diese

[1]) Compt. rend. **115**, 1317.

Trennung der Bacterien mittelst der Centrifuge kann bei bacteriologischen Untersuchungen somit mit Erfolg benutzt werden. In der Praxis kann man vielleicht auf diese Weise die verunreinigten Wässer von dem gröfseren Theile der darin enthaltenen Organismen befreien.

E. Giltay und J. H. Aberson[1]) veröffentlichten eine *Methode zur Prüfung von Filtereinrichtungen wie die Chamberland-Bougies.* Der von Ihnen construirte *Apparat* soll dazu dienen, eine unbestimmte Menge Wasser mittelst Filterkerzen zu filtriren und von Zeit zu Zeit etwas von dem Filtrate in Nährbouillon überzuführen, ohne dafs auf andere Weise als durch die Wände der Kerzen Keime in jene Bouillon gerathen können. Zu dem Ende werden die Kerzen mit einem weiten Glascylinder verbunden, welcher seitlich in verschiedenen Höhen vier Knieröhren trägt. An diese sind mit zwei Tuben versehene Reagircylinder mit Nährbouillon angebracht. In dem mit einer Saugpumpe in Verbindung stehenden Apparate wird dann ein Vacuum hergestellt, so dafs das Filtrat zunächst den weiten Cylinder füllt, und von da an nach und nach in beliebiger Menge in die kleinen, mit Nährbouillon gefüllten Reagircylinder eintreten kann. In diesen wird sodann die Entwickelung der Keime, welche nur durch die Wandungen der Filter eingedrungen sein können, beobachtet.

Ed. von Freudenreich[2]) untersuchte die *Chamberland'schen Filter auf ihre Durchlässigkeit für Bacterien*; Er konnte bei mit Typhusbouillonculturen angestellten Versuchen ein Durchwachsen dieser Bacterien durch die Poren des Filters nicht constatiren, da das Filtrat steril blieb. Diese Erscheinung erklärt sich aber vielleicht daraus, dafs Nährflüssigkeiten, welche *Typhusbacillen* schon einmal ernährt haben, für diese steril sind. Dagegen zeigt es sich, dafs Wasserbacterien durch die Filterwände hindurch zu wachsen vermögen. Das Chamberland'sche Filter giebt aber sicher mindestens acht Tage lang keimfreies Wasser; nach dieser Zeit mufs es gereinigt und wieder sterilisirt werden. Auch darf die

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 618. — [2]) Daselbst, S. 723.

Temperatur des Wassers gewisse Grenzen nicht überschreiten, da diese Eigenschaft der Bacterien, durch die Filterwände hindurch zu wachsen, bei niederen Temperaturen geringer ist wie bei höheren.

E. von Esmarch[1]) berichtete über *Wasserfiltration durch Steinfilter.* Nach Seinen Versuchen sind die Leistungen der Steinfilter vom hygienischen Standpunkte als durchaus ungenügend anzusehen, da sie in gleichem Mafse wie die Kohlefilter für Bacterien durchgängig sind. Die oben in das Steinfilter eingeführten Keime konnten oft schon gleich beim Beginn der Filtration, spätestens aber nach drei Tagen in dem filtrirten Wasser in mehr oder minder reichlicher Anzahl nachgewiesen werden. Da das Filtrat öfters mehr Keime aufwies wie das unfiltrirte Wasser, mufs sogar eine Bacterienvermehrung in den Poren des Filters angenommen werden.

Marpmann[2]) berichtete über *Sterilisirung und Aufbewahrung von Injectionsflüssigkeiten.* Die hierzu dienenden Gefäfse sind Glasröhren mit Glasstöpsel und Kappenverschlufs. Die Glasröhre und die Glaskappe sind mit je einer kleinen Oeffnung versehen, so dafs durch besondere Stellung der beiden Oeffnungen entweder ein Verschlufs oder eine Communication hergestellt wird, durch welche die Spritzencanüle in die Glasröhre eingeführt werden kann. Die Canüle wird sorgfältig sterilisirt, die Oeffnung mit Sublimatwatte verdeckt und unter diesem Verbande sodann die Spritze gefüllt. Die Sterilisirung der Gefäfse geschieht durch Auswaschen mit heifsem Wasser nebst Alkohol und einstündiges Erhitzen auf 150°. Die Lösung wird entweder gekocht oder durch ein von Marpmann construirtes Thonfilter filtrirt. Nach Ansicht Desselben eignen sich diese Gefäfse besonders zur Aufbewahrung und praktischen Verwendung des Klebs'schen Taberculocidins.

R. J. Petri und A. Maafsen[3]) beschrieben ein *bequemes Verfahren für die anaërobe Züchtung der Bacterien in Flüssig-*

---

[1]) Biederm. Centr. 1892, 798. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 227. — [3]) Daselbst, S. 534.

keiten. Die von Ihnen hierzu verwendeten Apparate sind völlig aus Glas, nach Art der Drechsel'schen [1]) Waschflaschen construirt, werden mit dem Nährmaterial gefüllt und durch das eine erweiterte und unter dem Deckel direct mündende Rohr geimpft. Durch das andere, bis auf den Boden reichende Rohr wird Wasserstoff eingeleitet, das weitere Rohr sodann durch einen Gummistopfen, das Gaszuleitungsrohr mit einem Kautschukschlauch nebst Glasstäbchen verschlossen. Eine Vorrichtung gestattet es, das Glasstäbchen noch während des Durchleitens des Wasserstoffes in den Schlauch einzuführen.

A. Reinsch [2]) berichtete über *auf kaltem Wege sterilisirte eiweifshaltige Nährböden.* Zur Herstellung eines festen, durchsichtigen Nährbodens aus Milch wird derselben auf je 500 ccm 1 g Aetznatron zugesetzt und die Milch dann durch Abrahmen und Schütteln mit Aether entfettet. Die vom Fett befreite Flüssigkeit wird im sterilisirten Kolben auf 50° erwärmt, der Aether mittelst der Wasserpumpe entfernt, die Flüssigkeit dann bei 50° mit Agarlösung versetzt und in sterile Gläser vertheilt. Die Agarlösung ist besser auf kaltem wie auf heifsem Wege darzustellen. Man benutzt dazu mit etwas Eiweifs versetzte, 3- bis 4 procentige, sterilisirte, wässerige Agarlösung. In analoger Weise stellt man auch *Milchgelatinenährböden* dar.

Auch R. Wollny [3]) berichtete über *auf kaltem Wege sterilisirte eiweifshaltige Nährböden.* Er empfiehlt, die Nährböden, anstatt sie durch Hitze (Dampf etc.) zu sterilisiren, entweder durch Säuren oder Alkalien, oder auch durch Aether steril zu machen und darauf diese Substanzen durch Neutralisiren oder Ueberführen in unlösliche, neutrale Verbindungen resp. durch Verdunsten aus dem Nährboden zu entfernen.

G. Schlüter [4]) veröffentlichte eine Untersuchung über *das Wachsthum der Bacterien auf saurem Nährboden*, welche ergab, dafs, entgegen der Ansicht, wonach die Spaltpilze vorwiegend auf neutralem oder alkalischem Nährboden, auf saurem aber nur

---

[1]) JB. f. 1876, 1049. — [2]) Chem. Centr. 1892 b, 331. — [3]) Daselbst, S. 225. — [4]) Daselbst, S. 228.

mangelhaft oder gar nicht wachsen, eine Anzahl von Bacterien wohl auf saurem Nährboden zu wachsen vermag, hierbei aber der Säuregrad eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf. Dieser mögliche Maximalgehalt ist für die einzelnen Bacterien ein sehr verschiedener. Der einzige Spaltpilz, welcher bei keinem der angewendeten Säuregrade (Nährgelatine mit 1, 0,5, 0,2, 0,1 Proc. Milchsäure, mit 0,5 und 0,2 Proc. Alaun, mit 1 und 0,25 Proc. Weinsäure, mit 0,15 und 0,075 Proc. Essigsäure und 0,75 Proc. Salzsäure) wuchs, war der *Erysipelcoccus*. Der *Milzbrandbacillus* wuchs noch bei 0,2 Proc. Milchsäuregehalt, sowie besonders gut und charakteristisch bei einem Gehalt des Nährbodens an 0,2 Proc. Alaun; um so bemerkenswerther, als man bisher annahm, daſs der Milzbrand überhaupt nicht auf saurem Boden wachse, und man sogar die Thatsache, ob auf einem Nährboden Anthrax wuchs oder nicht, als Kriterium für die Reaction des Nährbodens benutzte. Auch die Virulenz der auf saurem Boden gezüchteten Anthraxculturen bleibt unverändert. Die weiteren mit Staphylococcen (Pyogenes albus, aureus und citreus) mit den Friedländer'schen Pneumococcen, dem Mikrococcus candicans, dem Bacillus cyanogenes, violaceus und prodigiosus, den Typhusbacillen und den Bacillen der Hühnercholera angestellten Versuche führten zu analogen Resultaten.

R. J. Petri und A. Maaſsen[1]) berichteten über die *Bereitung einer Nährbouillon für bacteriologische Zwecke.* Zu dem Ende wird frisches, gehacktes, fettarmes Fleisch mit Wasser (auf 1 kg Fleisch 2 Liter Wasser) eine Stunde beiseite gestellt, danach drei Stunden bei 60° extrahirt, eine halbe Stunde gekocht und nun filtrirt. Nach dem Erkalten wird der Säuregrad des Fleischwassers in Proben von 10 ccm bestimmt, wozu bis zur Lackmusreaction 1,8 ccm, bis zur Phenolphtaleïnreaction 3 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge in der Regel erforderlich sind. Die aus dem Fleische verschiedener Thiere so gewonnene Brühe zeigt in dieser Beziehung keine auffallenden Unterschiede. Ein wiederholtes kurzes Erhitzen darf eine Aenderung der Reaction nicht hervorrufen.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 534.

Nach dem Zusatze des Alkalis, Peptons und des Kochsalzes mufs die Bouillon noch circa eine Viertelstunde auf freiem Feuer gekocht und dann heifs filtrirt werden. Bei zu langem oder zu oft wiederholtem Kochen wirkt ein Ueberschufs von secundärem oder tertiärem Alkaliphosphat auf das Pepton und ähnliche Körper zersetzend ein, wodurch der Werth der Bouillon beeinträchtigt wird. Die letztere und die aus ihr hergestellten Nährböden müssen möglichst frisch verwendet und im Dunkeln aufbewahrt werden, da die Nährböden durch die gleichzeitige Einwirkung des Sonnenlichtes und des Luftsauerstoffs in Folge von chemischen Veränderungen für das Auskeimen von Bacteriensporen ungeeignet gemacht werden. Bei einem höheren Gehalte der Bouillon an Kohlenhydraten trat dieser ungünstige Einflufs des Lichtes und Sauerstoffs besonders deutlich hervor. Je reicher eine Bouillon an gelösten organischen Stoffen ist, um so gehaltreicher darf sie auch an Mineralsalzen sein.

G. de Lagerheim[1]) empfiehlt *Macaroni als festen Nährboden.* Die weifsen Macaroni werden in Stücke von 4 bis 5 cm zerbrochen, in sterilisirten Reagensgläsern mit Wasser gekocht, bis sie aufgequollen sind, und nach dem Abgiefsen des überschüssigen Wassers im Dampfe sterilisirt. Die so präparirten Macaroni eignen sich besonders für die chromogenen Bacterien. Auch läfst sich dieser Nährboden zum Diagnosticiren verschiedener Bacterien verwerthen, indem einzelne Mikroben auf Kartoffeln aber nicht auf Macaroni wachsen. Ferner lassen sich die Macaroniböden auch in Doppelschälchen anfertigen.

Fr. Seiler[2]) berichtete über den *Einflufs der Zusammensetzung der Nährgelatine auf die Entwickelung von Bacteriencolonien.* Er untersuchte die Entwickelung einer Anzahl von aus dem nämlichen Wasser stammenden Bacteriencolonien einmal auf der Koch'schen *Fleischmassenpeptongelatine* (500 g Fleisch auf 1 Liter Wasser, 10 g Pepton und 5 g Chlornatrium), ferner auf der Girard'schen *Gelatine* (1 Liter Wasser, 40 g Gelatine, 0,2 g Natriumphosphat) und auf einer von Ihm zusammengesetzten

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 537. — [2]) Daselbst 1892b, 330.

Gelatine (10 g Gelatine, 1 g Kemmerich's Pepton, 0,5 g Traubenzucker, 0,25 g Natriumphosphat, 0,25 g Chlornatrium, 1 g Glycerin auf 100 g Wasser) und fand, dafs auf Seinem Nährboden die meisten Colonien gewachsen waren. Der Grad der Alkalinität ist dabei gleichfalls von Wichtigkeit. Die häufig empfohlene Verwendung von Gelatine, auf welcher schon Culturen angelegt waren und welche nachher sterilisirt worden war, ist für die Anlegung von Bacterienreinculturen nicht geeignet.

Th. Geisler[1]) wies bezüglich der Frage über die *Wirkung des Lichtes auf Bacterien* nach, dafs zwischen derjenigen des Sonnenlichtes und des elektrischen Lichtes auf die von Ihm untersuchten Bacterien, vorzugsweise *Typhusbacillen*, ein qualitativer Unterschied sich nicht bemerkbar machte. Dagegen besteht aber ein quantitativer Unterschied, indem das Sonnenlicht auf die Entwickelung der Typhusbacillen eine stärker hemmende Wirkung ausübt wie das *elektrische Licht*. Nicht nur die sogenannten Licht- und chemischen Strahlen der beiden Lichtquellen wirken auf die Typhusbacillen schädigend ein, sondern auch die Wärmestrahlen. Alle Strahlen des elektrischen und des Sonnenspectrums, mit Ausnahme der rothen, hemmen das Wachsthum der Typhusbacillen, und zwar ist die hemmende Wirkung um so stärker, je gröfser der Brechungsexponent oder je kleiner die Wellenlänge der entsprechenden Zahlen ist. Dieser ungünstige Einflufs des elektrischen und des Sonnenlichtes auf genannte Gelatineculturen wird theilweise auch durch die im Nährboden stattfindenden Veränderungen bedingt.

Auch H. Buchner[2]) veröffentlichte eine Untersuchung *über den Einflufs des Lichtes auf Bacterien*. Er verwendete zu Seinen Versuchen theils sterilisirtes, theils nicht sterilisirtes Leitungswasser, wechselte ferner die Form der Versuchsgefäfse, die Höhe der Flüssigkeitsschichten u. s. w. und untersuchte das Verhalten der im Wasser suspendirten Bacterien (*Typhusbacillen*, Bacterium coli commune, Bacillus pyocyaneus, *Choleravibrionen* und der verschiedenen Saprophyten) bei der Belichtung. Er fand, dafs

[1]) Chem. Centr. 1892 a, 538. — [2]) Daselbst 1892 b, 224.

das Licht auf die im Wasser suspendirten Bacterien einen aufserordentlich grofsen desinficirenden Einflufs ausübt. Schon nach einstündiger Belichtung waren 100 000 vom Bacterium coli commune verschwunden. Diffuses Licht wirkte schwächer wie directes Sonnenlicht. Der Genannte schliefst hieraus, dafs, obwohl bei der Selbstreinigung der *Flüsse* und *Seen* aufser dem Einflusse des Lichtes noch andere Factoren eine Rolle spielen, die Belichtung dennoch, gerade gegenüber den hygienisch in Betracht kommenden Bacterienarten, hierbei der entscheidende Factor ist. Soweit die Selbstreinigung der Flüsse und Seen auf einer Abnahme der Bacterienanzahl beruht, kann sie durch die Belichtung erklärt werden. Gerade die im destillirten Wasser bei Belichtung desselben gut wachsenden Bacterien zeigen sich zum Wachsthum in Nährgelatine nicht befähigt und entgehen deshalb auch bei einer Untersuchung von Flufswasser der bacteriologischen Methode. Schliefslich schlägt Buchner vor, bei städtischen *Abwässern*, welche ihren Abflufs nicht in einen Flufslauf haben, vorerst eine Desinfection durch Einlassen derselben in flache, weifscementirte Klärbecken unter dem Einflufs des Lichtes vorzunehmen, da durch die schnelle Ueberführung der Schmutzwässer in den Boden, wie sie bei den Berieselungsanlagen vor sich geht, die Bacterien dem sie schädigenden Lichteinflusse zu rasch entzogen und sie daher zunächst noch conservirt werden. — Hieran anschliefsend[1]) zeigte Derselbe an einer auf der Unterfläche mit schwarzen Buchstaben beklebten und darauf belichteten Typhus-Agarplatte, dafs die *Typhuscolonien* nur an den durch das Papier vor den Sonnenstrahlen geschützten Stellen wuchsen, während der von der Sonne belichtete Theil der Platte steril blieb.

Ohlmüller[2]) berichtete über die *Einwirkung von Ozon auf Bacterien.* Bezüglich derjenigen ozonhaltiger Luft auf Bacterien, welche Gegenständen anhaften, fand Er, dafs, wenn die Bacterien und das Ozon trocken waren, überhaupt keine Einwirkung stattfand, bei Anwendung von feuchtem Ozon aber die Einwirkung schon eine bessere war. Waren aber die Bacterien

1) Chem. Centr. 1892b, 619. — 2) Daselbst 1892a, 860.

und das Ozon feucht, so wurden bei einem Luftverbrauch von 108 Litern u. A. *Typhusbacillen* durch eine 18stündige Einwirkung zum Absterben gebracht. Das gleiche Resultat wurde auch bei Verminderung des Luftverbrauches durch eine 21 stündige Einwirkung erzielt. Dagegen wurden *Milzbrandsporen*, auf Seidenfäden, Holz, Flanell, Baumwolle und Rohseidenzeug aufgetragen, durch Ozon nicht zum Absterben gebracht; es eignet das Ozon sich hiernach also nicht zur Desinfection von Gegenständen und speciell von Wohnräumen. Die Einwirkung ozonhaltiger Luft auf Bacterien in wässerigen Flüssigkeiten ergab das Resultat, dafs das Ozon auf in Wasser aufgeschwemmte Bacterien in kräftiger Weise zerstörend unter der Bedingung einwirkt, dafs das letztere nicht zu stark mit leblosen, organischen Substanzen verunreinigt ist. Der Erfolg ist der gleiche, wenn zuvor die Menge der leblosen organischen Masse bis zu einem gewissen Grade vom Ozon oxydirt wird. Für die Reinigung und Sterilisirung von *Trink-* und *Flufswasser* könnte demnach das Ozon vortheilhafte Verwendung finden.

Cl. Nourry und C. Michel[1]) berichteten über *die mikrobentödtende Wirkung der Kohlensäure.* Sie fanden, dafs unter Druck mit Kohlensäure gesättigte und kalt aufbewahrte Milch erst nach acht Tagen coagulirte, während gewöhnliche Milch es binnen 48 Stunden that. Dieselbe Milch coagulirt, wenn sie auf die Temperatur von 45°, 65° und 80° gebracht wird, unter den gewöhnlichen Umständen, und bei einer Temperatur von 120° sofort. Die Kohlensäure scheint in Wirklichkeit keine Mikroben tödtende Wirkung zu besitzen, sondern nur deren Entwickelung zu hemmen.

Schaffer und Ed. von Freudenreich[2]) berichteten über *die Widerstandsfähigkeit der Bacterien gegen hohen Druck, verbunden mit Temperaturerhöhung.* Sie erzielten den hohen Druck theils durch flüssige Kohlensäure, theils durch comprimirten Sauerstoff, wobei Sie fanden, dafs jene letztere selbst bei 50 Atmosphären Druck und Temperaturen über 50° keine stark abtödtende Wirkung auf pathogene Bacterien ausübt. Nur der

---

[1]) Compt. rend. 115, 959. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 634.

Typhusbacillus und in einem Falle der (aus sporenfreiem Material erhaltene) *Milzbrand* wurden hierbei abgetödtet. Milch liefs sich nicht unter Kohlensäuredruck sterilisiren. Ebenso übte auch der comprimirte *Sauerstoff*, verbunden mit Temperaturen von 60 bis 68°, keine bacterientödtende Wirkung aus.

M. Ogata[1]) berichtete über *einfache Bacteriencultur mit verschiedenen Gasen*. Er benutzt dazu einfache, mit Nährgelatine oder Nähr-Agar gefüllte und dicht unter dem Wattepfropfen eng ausgezogene Reagircylinder. Mittelst eines capillar ausgezogenen, durch den engen Theil des Cylinders hindurchgehenden Rohres werden die Gase in den verflüssigten Nährboden eingeleitet, nachdem derselbe durch das Capillarrohr mit den zu cultivirenden Bacterien geimpft ist. Der Reagircylinder wird, nachdem alle Luft durch das betreffende Gas verdrängt ist, an der eng ausgezogenen Stelle zugeschmolzen. — L. Heim[2]) bemerkte hierzu, dafs Er das gleiche Verfahren schon früher beschrieben habe. Nach Ihm empfiehlt es sich, damit der eng ausgezogene Theil des Reagircylinders nicht benetzt wird, diesen sammt der darin steckenden Capillare abzuschmelzen. Auch darf dieser Theil nicht zu dünn ausgezogen sein, weil sonst da, wo die Capillare anliegt, leicht ein Rifs in der Glaswand entsteht. Die Schaumbildung des verflüssigten Nährbodens wird vermieden, indem man das Capillarrohr dicht über die Oberfläche des Nährbodens einstellt, die überstehende Luft durch das betreffende Gas verdrängt und dann erst letzteres auch durch die Culturflüssigkeit leitet.

M. W. Beyerinck[3]) berichtete über ein *Verfahren zum Nachweise der Säureabsonderung bei Mikroben*. Dasselbe beruht darauf, dafs der erstarrungsfähige Nährboden mit Kreide vermischt wird und nach Impfung desselben Platten gegossen werden. Die weifse Fläche dieser Platten zeigt dann bei der Entwickelung der Bacteriencolonien an den Stellen, wo von den Bacterien Säure entwickelt wird, durchsichtige Felder. Bei der Anwendung von Hefewasserglukosegelatine (20 g Hefe, 100 g Wasser, 8 g Gelatine

---

[1]) Chem. Centr. 1891b, 229. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst 1892a, 635.

und 5 bis 10 g Glukose) läfst sich durch Uebergiefsen der Gelatineoberfläche mit Wasser, welches mit einem Tropfen gährender Maische versetzt ist, nach einigen Tagen feststellen, dafs die *Milchsäure* bildenden *Bacterien* durch Bildung von löslichem Kalklactat in der Umgebung der Colonie einen hellen, durchsichtigen Fleck erzeugt haben. Hefecolonien erzeugen in Folge des Ausscheidens von Spuren von Bernsteinsäure nur einen kleinen, durchsichtigen Hof. Der um die Colonien der Essigsäurebacterien sich bildende Hof wird durch die Entstehung von Glukonsäure bedingt. Die Unterscheidung der Milch- und *Essigsäurebacterien* gelingt nur, wenn Hefecolonien in der Nähe wachsen; denn dann vergröfsern die Essigsäurebacterien in Folge der Essigbildung aus dem durch Diffusion bis zur Colonie vorgedrungenen Alkohol ihren Hof. Wird die Glukose in dem Kreideboden durch andere Zuckerarten, z. B. durch Mannit, ersetzt, so lassen sich noch weitere Verschiedenheiten in dem Verhalten der einzelnen Bacterienarten auffinden. An Stelle der Kreide kann auch Zinkcarbonat verwendet werden, welches das Wachsthum der Milchsäurebacterien schädigt, dasjenige der Essigsäurebacterien aber unbeeinflufst läfst. Die Essigätherhefe wird sogar durch Zinkcarbonat in ihrem Wachsthum begünstigt. — In analoger Weise lassen sich auch Alkalibildner erkennen.

M. Nencki[1]) berichtete im Anschlufs an Seine und N. Siebers' frühere Mittheilungen[2]) über *Mischculturen.* Er zeigte, dafs bei gleichzeitiger Einwirkung zweier Mikroben auf das gleiche Nährsubstrat ein neues Product entsteht, welches keiner der beiden Spaltpilze für sich allein zu bilden vermag. Während z. B. der *Mikrococcus acidi paralactici* Traubenzucker zu p-Milchsäure zerlegt, und ferner der *Rauschbrand* normale Buttersäure, Essigsäure, inactive Milchsäure, Kohlensäure und Wasserstoff bildet, liefern beide Bacterien auf demselben Nährboden gleichzeitig wachsend aufser den genannten Producten noch normalen Butylalkohol. Nach der Ansicht des Ersteren liefse diese Thatsache sich vielleicht auch für die Aethiologie

[1]) Chem. Centr. 1892a, 537. — [2]) Daselbst 1889b, 849; 1891a, 589, 884.

der Infectionskrankheiten verwerthen. Um eine typische Choleraerkrankung hervorzurufen, genügt der *Cholerabacillus* allein nicht, hierzu bedarf es noch eines zweiten, bestimmten Mikroben, welcher dem Kommabacillus die toxische Substanz bilden hilft. Dieser zweite, gesuchte Factor bei den früher als contagiösmiasmatisch bezeichneten Krankheiten liegt in den Mischculturen. Das Princip der letzteren dürfte ferner auch in der Grofsindustrie von Vortheil sein. Mit zwei bestimmten Spaltpilzen gleichzeitig inficirte sterile Traubenzuckerlösungen werden viel rascher zersetzt als wie durch jeden der beiden Spaltpilze allein. Vielleicht ist es auch möglich, durch Impfen mit zwei oder mehreren Hefearten aus zuckerhaltigen Säften nicht allein die gröfstmögliche Ausbeute an Alkohol zu erzielen, sondern auch der vergohrenen Flüssigkeit einen bestimmten Geschmack nebst Bouquet zu verleihen. Dafs man durch Mischculturen einer abgeschwächten Bacterienart wieder die ursprüngliche Pathogenität verleihen könnte, ist ebenfalls nicht ausgeschlossen. Andererseits lassen sich Reinculturen zweier Mikroben, von denen jeder z. B. energisch Eiweifs zersetzt, durch gleichzeitige Ueberimpfung in dieselbe Eiweifslösung sehr in ihrer Gährfähigkeit abschwächen, so dafs die Gasentwickelung und Eiweifszersetzung endlich ganz aufhört, und könnte man diese Erscheinung wohl im Gegensatz zu der Symbiose als *Enantibiose* bezeichnen. Der Endeffect derselben kann das Aufhören jeder Gährung oder auch des Lebens der sich gegenseitig schädigenden Mikroben sein. — In einer Bemerkung hierzu weist E. Salkowski[1]) auf die bekannte Thatsache hin, dafs bei Anlegung von Gelatineplatten, welche mit 1 ccm eines bacterienreichen Abwassers u. s. w. inficirt sind, die Colonien viel stärker wachsen als auf solchen Platten, deren Gelatine nur 0,5 ccm Abwasser enthält. Die Colonien der letzteren Platte sind meist in vier bis fünf Tagen erst zu derselben Gröfse herangewachsen, wie die auf der ersten Platte nach zwei Tagen. Durch die von Nencki oben aufgestellte Symbiose läfst sich die Ueppigkeit und Schnelligkeit des Wachsthums gut erklären. Das

[1]) Chem. Centr. 1892a, 898.

Wasser selbst enthält wahrscheinlich für die Ernährung und Entwickelung der Bacterien förderliche Substanzen, welche auf der 1 ccm Abwasser enthaltenden Platte stärker wirken als auf einer anderen, welche nur 0,5 ccm Abwasser enthält. Diese das Wachsthum unterstützenden Stoffe sind, was wohl noch wahrscheinlicher ist, vielleicht organischer Natur, aber vielleicht auch erst durch den Stoffwechsel der Bacterien entstanden. In Mischculturen bildet vielleicht die eine Bacterienart Producte, welche für die andere Art förderlich sind, oder eine Bacterienspecies verändert die zur Verfügung stehenden Nährstoffe derart, dafs sie der zweiten mehr zusagen, d. h. peptonisirt sie, oder es werden endlich aus dem zur Verfügung stehenden Nährgemisch von einer Bacterienart gewisse Substanzen herausassimilirt, welche der anderen nicht zusagen. Von allen diesen Möglichkeiten scheint für Nencki die erstere am meisten in Betracht zu kommen.

E. von Sommaruga[1]) berichtete über *Stoffwechselproducte von Mikroorganismen.* Er fand, dafs alle von Ihm untersuchten *Bacterien*arten bei günstigen Ernährungsverhältnissen alkalische Stoffwechselproducte bildeten. Die Bildung von sauren Producten im Sinne von Petruschky[2]) konnte Er nicht nachweisen. Ist in Bouillon oder Agar der Alkaligehalt ein geringerer, dagegen in Gelatine ein mäfsig gröfserer, so sind die Existenzbedingungen für facultative Aërobien günstiger und es wächst die Menge der Stoffwechselproducte. Die Zufuhr von Sauerstoff, besonders durch sauerstoffübertragende Körper, wie z. B. *Rosolsäure*, steigert in Bouillon und Gelatine die Menge der Stoffwechselproducte, ist also für das Wachsthum gewisser Mikroorganismen förderlich; dagegen übt Rosolsäure in Agar meist einen schädigenden Einflufs aus. Eine von Löffler angegebene Färbung der Geifseln und Hüllen von Bacterien kann mit den Stoffwechselproducten nicht in Zusammenhang gebracht werden, sondern es müssen die in den Löffler'schen Beizen erforderlichen Zusätze von Alkali oder Säure mit der Ungleichartigkeit der Zusammensetzung des Hüllen- und Geifselprotoplasmas zu-

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 722. — [2]) JB. f. 1890, 2322 f.

sammenhängen. Die Hüllensubstanz kann somit keine Verbindung sein, sondern jeder Beize mufs ein anderes, zusammengesetztes Protoplasma entsprechen. Nach einer Theorie von Wiesner über die Elementarstructur der lebenden Substanz mufs in den Plasomen, aus denen sich ähnlich verhaltende (reducirend wirkende, indifferente) Mikroorganismen bestehen, die Anwesenheit gewisser Elementargruppen, d. h. Gruppen von NH, NH_2, COH etc. angenommen werden, in anderen, in ihrem Verhalten verschiedenen Mikroorganismen sind bezüglich der Zahl und wohl auch der Lagerung solcher Gruppen im Plasom Unterschiede anzunehmen.

V. und A. Babes [1]) berichteten über ein *Verfahren zur Gewinnung von keimfreiem Wasser.* Dasselbe beruht auf der Fällung der corpusculären Elemente mittelst hierzu geeigneter Substanzen. So wurde von Ihnen durch Zusatz von *Alaun*pulver (3 bis 6 g auf 20 bis 40 Liter Wasser) nach Sedimentirung ein völlig klares und keimfreies Wasser erhalten. Sie benutzten dazu folgenden *Apparat*: Derselbe besteht aus einem 20 bis 40 Liter fassenden, einem Erlenmeyer'schen Kolben ähnlichem Zinkgefäfs, welches am Boden eine mit einem Hahnrohr versehene Oeffnung enthält, dessen Rohr bis ca. 5 cm über den Boden reicht. Das Wasser wird mit 3 bis 6 g Alaunpulver versetzt, mittelst eines durchlöcherten Mischflügels gut durchgerührt, das Gefäfs verschlossen und zum Absetzen hingestellt. Das Wasser kann dann durch den Hahn entnommen werden. An Stelle des Alauns kann auch die Maignen'sche [2]) Mischung von ungelöschtem Kalk, Natriumcarbonat und Alaun verwendet werden; hiervon mufs ein Zusatz von 0,5 g pro Liter erfolgen und das Wasser darf nicht über 24 Stunden stehen bleiben. Wenn man noch 0,01 g Eisensulfat hinzufügt, gelingt sogar die Sterilisirung des Wassers mit 0,3 g des Maignen'schen Pulvers. Auch bei Anwendung von Kreidepulver und der entsprechenden Menge Schwefelsäure, die noch eine Imprägnirung des Wassers mit Kohlensäure zur Folge hat, erzielten die Genannten günstige Resultate. Die hier beschrie-

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 619. — [2]) JB. f. 1886, 2108.

bene Erscheinung beruht auf einem einfachen Sedimentirungsprocefs.

A. und V. Babès[1]) wiesen in einer Untersuchung über die *Sterilisation des Wassers* nach, dafs das durch chemische Reactionen gereinigte Wasser am reinsten ist. Wird Wasser mit einer kleinen Menge *Alaun* geschüttelt und 24 Stunden der Ruhe überlassen, so ist es vollständig klar und fast vollständig sterilisirt. Kreide und Schwefelsäure, Eisenoxydhydrat und *Eisensulfat* geben ebenfalls mehr oder weniger vollständige Sterilisationsresultate. Man erhält z. B. auch ein recht gutes Resultat, wenn man Kreidepulver mit der nöthigen Menge Schwefelsäure in *Gyps* überführt und mit dem zu reinigenden Wasser schüttelt. Auf 1 Liter Wasser genügen 1 g Kreide und 75 cg Schwefelsäure; ebenso sterilisiren 15 bis 25 cg Alaun pro Liter Wasser dasselbe vollständig für zwei bis drei Tage. Mittelst dieser Methode wird ein für Ernährungszwecke völlig hinreichend reines Wasser erzielt. Die Mikroben werden von dem unter der Einwirkung des Alauns auf die Erdalkalien sich bildenden Calciumsulfat eingeschlossen und mit diesem präcipitirt. Läfst man Wasser langsam durch eine nicht zu dünne Schicht Eisenfeilpulver fliefsen, so läuft fast sterilisirtes Wasser ab, namentlich wenn man es noch einen Tag absitzen läfst. Ein noch besseres Resultat erhält man, wenn man das Wasser gleichzeitig mit einer grofsen Menge Luft mischt. Das abfliefsende Wasser ist aber erst nach zwei bis drei Tagen völlig rein, da das Filter erst nach dieser Zeit gut functionirt. Wasser, welches vor dem Filtriren 1200 bis 1300 Keime im Cubikcentimeter enthielt, enthält nachher nur noch 0 bis 20.

Justyn Karliński[2]) veröffentlichte eine Untersuchung *über die Vertheilung der Wasserbacterien in grofsen Wasserbecken.* Er stellte Seine Untersuchungen an dem 17 m tiefen, grofsen Borkesee im Bezirk Konjica an, wobei Er fand, dafs der Bacteriengehalt des Wasserspiegels ein sehr ungleichmäfsiger war. In der Nähe

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 393 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1892b, 620.

des Ufers enthielt das Wasser 16000, 200 m vom Ufer entfernt nur 4000 und in der Mitte des Sees nur 3000 Keime pro Cubikcentimeter. Mit der Tiefe nahm der Bacteriengehalt ab und betrug bei 5 m Tiefe in der Mitte des Sees nur 1000 Keime, bei 10 m Tiefe circa 600 Keime und bei 12 bis 16 m Tiefe kaum 200 bis 300 Keime pro Cubikcentimeter. Dagegen enthielt das Wasser des Grundes oft 6000 Keime im Cubikcentimeter.

A. B. Griffiths [1]) beschrieb einen *neuen, von Ihm im Regenwasser gefundenen und Bacillus pluviatilis benannten Bacillus.* Derselbe stammt wahrscheinlich aus der Luft, wurde aber nicht in der Atmosphäre gefunden. Er bildet charakteristische Plattenculturen, nämlich innerhalb vier Tagen auf denselben eine gelbe Colonie, deren Peripherie gelblich trübe wird und von einer Verflüssigungszone umgeben ist. Diese Colonien erreichen 2 mm bis 1 cm im Durchmesser. Auch die Entwickelung der Stichculturen dieses Bacillus in Gelatinetuben ist charakteristisch. Ganz zu Anfang, 36 bis 48 Stunden nach erfolgter Inoculirung, bildet sich in dem Stichcanal ein schmaler, gelblicher Streifen, von welchem in senkrechter Richtung zahlreiche kleine, gerade Fäden ausgehen, die sich im oberen Theil entwickeln und der Cultur ein wolliges Aussehen geben. Diese Fäden vergröfsern sich allmählich, nach etwa vier Tagen verflüssigt sich die Gelatine und es bildet sich auf ihrer Oberfläche eine glänzende, gelbe Colonie als Folge der im Canal anfangs entwickelten. Auf Bouillon giebt der Bacillus bei 30° anfangs eine gelbliche Haut an der Oberfläche und dann einen ebenfalls gelblichen Niederschlag. Auf Kartoffeln wächst die Cultur des Bacillus rasch, färbt sich orangefarben und verwandelt *Stärke* allmählich in Glukose. Der Farbstoff dieses Bacillus ist unlöslich in Wasser, mit gelber Farbe dagegen löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Der Bacillus pluviatilis ist ein wahrer Bacillus von mittelmäfsiger Beweglichkeit, einer Länge von 2 bis 4 μ und einer Breite von 0,6 bis 0,8 μ. Er bildet keine Sporen und

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 332; Belg. Acad. Bull. [3] 23, 837; Chem. News 66, 40.

läſst sich mit Anilinfarben gut färben. Obgleich er aus Wasser isolirt wurde, vermag er doch nicht in destillirtem Wasser zu leben, sondern bedarf dazu einer gewissen Menge organischer Stoffe. Seine Lebensfähigkeit widersteht dem Eintrocknen, aber nicht der Hitze, bei 100° stirbt er in 15 Minuten ab. Reinculturen dieses Mikroben auf peptonisirter Gelatine entwickeln ein *Ptomaïn*, welches in perlmutterglänzenden, schwach bitter schmeckenden, klinorhombischen Nadeln oder Prismen krystallisirt, neutrale Reaction besitzt, sich in 80 Thln. Wasser bei 17° löst und in kochendem Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether nicht löslich ist. Die Analyse dieses Körpers führt zu der Formel $C_9H_{21}N_2O_5$. Dieses Ptomaïn giebt mit phosphormolybdänsaurem Natrium einen weiſsen, mit Neſsler'schem Reagens einen kastanienbraunen, mit Gerbsäure einen gelben Niederschlag. Es bildet ein krystallisirbares Chlorhydrat, Goldchlorid- und Platinchloriddoppelsalz. Es ist nicht merklich giftig, wirkt dagegen als ein starkes harntreibendes Mittel und bildet sich wahrscheinlich bei der durch die Lebensthätigkeit des Mikroben erfolgenden Zersetzung der peptonisirten Gelatine.

Fr. Pohl[1]) berichtete über *Cultur und Eigenschaften einiger Sumpfwasserbacillen und über die Anwendung von alkalischer Nährgelatine.* Bei der bacteriologischen Untersuchung eines Sumpfwassers fand Er neben den bekannten Pilzspecies auch noch einige unbekannte in geringer Menge und vermochte durch Zusatz von Ammoniumcarbonat zur Nährgelatine die Entwickelung der bekannten Keime theils zu verhindern, theils so zu verlangsamen, daſs die neuen Arten sich üppiger entwickelten. Von diesen beschrieb Er näher 1. den *Bacillus stoloniferus*, welcher Milchzucker unter Bildung von Alkohol zersetzt, 2. den ebenfalls Alkohol bildenden *Bacillus incanus*, 3. den reducirende Eigenschaften besitzenden *Bacillus inunctus*, welcher Milch ansäuert, und 4. den Alkohol erzeugenden und Stärke verflüssigenden *Bacillus flavescens*. Die Bacillen sind nicht pathogen. Die Nährgelatine bereitete der Obige durch Zusatz einer sterilisirten

[1]) Chem. Centr. 1892a, 537.

Ammoniumcarbonatlösung zu einer sterilisirten Nährgelatine und halbstündiges Erhitzen dieser Masse auf dem Wasserbade. Eine Sumpfwassergelatine wird von Demselben als ein geeigneter Nährboden für die Spirillen des Sumpfwassers empfohlen.

E. Chr. Hansen[1]) wies in einer Untersuchung über die *zymotechnische Analyse der Mikroorganismen der Luft und des Wassers* darauf hin, dafs das Gelatineplattenverfahren von Koch[2]) zur bacteriologischen Untersuchung des Wassers für die bacteriologische Untersuchung des in dem Brauereibetrieb zur Verwendung kommenden Wassers keinen Werth habe, da es hier sich nur um die Frage handele, wie das Wasser sich dem Moste und dem Biere gegenüber verhält, wie grofs sein Gehalt an Mikroörganismen ist, welche befähigt sind, sich in diesen Nährflüssigkeiten zu entwickeln und ob es unter diesen Arten giebt, welche im Stande sind, gefährliche Betriebsstörungen zu verursachen. Von Ihm mit Bier und Most angestellte vergleichende Untersuchungen nämlich ergaben, dafs der gröfsere Theil der sich auf den Koch'schen Gelatineplattenculturen entwickelnden Bacterien sich weder im Biere noch im Moste vermehrten und folglich für den Brauereibetrieb nicht von Wichtigkeit sind, während es öfters vorkommt, dafs Mikroorganismen, und gerade solche, welche in der Brauereipraxis für die Analyse von gröfster Wichtigkeit sind, sich auf der Gelatine nicht entwickeln.

L. Viron[3]) veröffentlichte eine Untersuchung über *einige durch Bacterien in destillirten Medicinalwässern erzeugte lösliche Farbstoffe.* Aus einem Orangenblüthenwasser von tiefgrüner Färbung isolirte Er das Pigment als grüne, in Aether, Chloroform und Benzol unlösliche, in Ammoniak und ammoniakalischem Aether-Alkohol vollständig, in Methylalkohol theilweise lösliche Masse, welche auf keine Weise in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte. Unter dem Mikroskop erschien das Pigment in Form grünlicher Körnchen, mehr oder weniger langer Stäbchen und gelblicher Lamellen. Aus diesem Pigment gelang es

---

[1]) Meddelelser Carlsberg Laborat. 3, 123. — [2]) In der JB. f. 1885, 1893 erwähnten Abhandlung. — [3]) Compt. rend. 114, 179; Chem. News 65, 88.

Demselben, durch verschiedene Lösungsmittel drei verschiedene Farbsubstanzen zu isoliren, welche sich durch ihre verschiedenen chemischen Reactionen unterschieden. Der erste dieser Farbstoffe wurde mittelst Methylalkohol isolirt; er löst sich mit schwach violetter, an der Luft rasch braun werdender Farbe in Wasser. Mit dem *Sulfocarbazol*reagens (0,15 g Carbazol gelöst in 100 g reiner Schwefelsäure) giebt er keine Reaction, mit Salpetersäure und Salzsäure färbt er sich aber roth. Der zweite Farbstoff löst sich mit gelber Farbe in starkem Alkohol, wird durch Salpetersäure und Salzsäure nicht verändert, giebt dagegen mit dem Sulfocarbazolreagens eine blauviolette Färbung und danach einen indigoblauen Niederschlag. Der dritte isolirte Farbstoff ist unlöslich in Aethyl- und Methylalkohol, mit grüner Farbe löslich in Wasser und wird weder durch Salpetersäure und Salzsäure, noch durch das Carbazolreagens verändert. Der Obige wies nun nach, dafs diese Pigmente Secrete lebender Organismen sind. Durch Plattenculturen der destillirten Wässer in verschiedenen Nährmedien vormochte Er verschiedene chromogene Colonien zu isoliren. Dieselben entwickeln den Farbstoff nur auf verschiedenen festen Medien, während sie in flüssigen jedoch nur lebhaft sprossen, ohne die chromogenen Substanzen zu entwickeln. So isolirte Er aus einem Gemisch von destillirtem Lattichwasser und Orangenblüthenwasser verschiedene chromogene Colonien. Die eine dieser Colonien, welche als eine Abart des *Mikrococcus cyaneus* Schroeder angesehen werden kann, gab ein bräunliches Pigment, welches wie das aus dem grünen Orangenblüthenwasser gezogene analoge mit Salzsäure und Salpetersäure eine röthlichgelbe Farbe annimmt. Eine zweite, als *Bacillus aurantii* bezeichnete Colonie bildete längliche, zu zweien vereinigte Zellen und gehört demnach den Diplococcen an. Dieselbe liefert einen in Wasser leicht löslichen gelben Farbstoff, welcher aus seiner Lösung durch gelatinöse Thonerde und verschiedene andere Reagentien ausgefällt wird. Der Farbstoff ist löslich in Aethylalkohol, unlöslich in Methylalkohol und wird durch die Sonnenstrahlen kaum verändert. Er wird in Folge seines Ursprungs *Aurantio-Luteïn* bezeichnet. Eine dritte Colonie bildete

Stäbchen, welche der Gelatine eine im durchscheinenden Lichte gelbe und im reflectirten Lichte grüne Färbung gaben. Dieses Pigment löst sich mit intensiv grüner Farbe in Wasser, wird aber durch das Licht rasch verändert, wobei es seine Löslichkeit verliert und in schwärzlichen Massen zu Boden fällt. Es wird *Aurantio-Chlorin* genannt. Eine vierte, dem Bacillus fluorescens liquefaciens ähnelnde Colonie endlich verflüssigt die Gelatine, wobei sie ihr eine grünlichgelb fluorescirende Färbung ertheilt. Die jene verschiedenen Pigmente enthaltenden Flüssigkeiten wirken mit alleiniger Ausnahme der letzteren Bacillus einschliefsenden Flüssigkeit bei der Injection auf Thiere nicht giftig. Diese kleinen Organismen erschöpfen ihre Wirksamkeit sehr rasch. Nach zwei oder drei Aussaaten in schwächere Nährmedien verschwinden die chromogenen Eigenschaften, um bei der weiteren Entwickelung auf stärkeren Nährmedien wieder zu erscheinen. Manchmal scheint auch das chromogene Princip gar nicht vorhanden zu sein, und die Flüssigkeit nimmt dann ganz plötzlich eine ganz bestimmte Färbung an, wenn man sie in der Berührung mit der Luft rasch umrührt oder ihre Reaction schwach ändert.

Percy-Frankland[1]) zeigte in einem Vortrage über die *Rolle, welche die Mikroorganismen bei den chemischen Umwandlungen spielen*, zuerst, dafs die als *Nitrification* bezeichnete Eigenschaft des Bodens, den Stickstoff des Düngers in Salpetersäure überzuführen, auf dem Vorkommen zweier bestimmter Mikroorganismen im Boden beruht, von denen der eine den in diesem enthaltenen Ammoniakstickstoff in salpetrige Säure umwandelt, während der andere die letztere Säure oxydirt und sie in Salpetersäure überführt. Dieser Nitrificationsorganismus entwickelt, vervielfältigt sich und erzeugt ein lebendes Protoplasma in einer von organischen Stoffen völlig freien Lösung, wobei er zur Bildung des Protoplasmas einerseits Kohlensäure als Quelle für den hierzu dienenden Kohlenstoff und andererseits für den Stickstoffgehalt desselben Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure benutzt. Des Weiteren wies Er

[1]) Monit. scientif. [4] 6b, 625.

darauf hin, dafs die Assimilation von freiem Stickstoff aus der Luft in den Leguminosen ebenfalls das Werk eines bestimmten Mikroorganismus ist, und zwar dafs jede Leguminosenart einen bestimmten Mikroorganismus besitzt, um für sie den Stickstoff aus der Luft zu assimiliren. Ferner zeigte Er, wie die Mikroorganismen auf chemisch gleich constituirte, *isomere* Verbindungen, wie z. B. Mannit und Dulcit, verschieden einwirken, indem die einen weder auf diesen noch jenen einwirken, die anderen nur auf ersteren einwirken, indem sie ihn in Alkohol, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff zersetzen, und wieder andere Mannit wie Dulcit gleichzeitig in Alkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegen. Auch auf physikalisch isomere Verbindungen wirken die Mikroorganismen verschieden. So zersetzt Bierhefe in einer optisch inactiven Fructosezuckerlösung die darin enthaltene linksdrehende Lävulose in Alkohol und Kohlensäure, während sie die rechtsdrehende dagegen unberührt läfst und der Bacillus äthaceticus zersetzt von der Glycerinsäure nur die darin enthaltenen rechtsdrehenden Moleküle und verändert die linksdrehenden nicht. — Zum Schlufs wies Er noch auf die Möglichkeit hin, den bestimmten Charakter eines Mikroorganismns durch bestimmte Culturverfahren derart zu verändern, dafs Eigenschaften in ihm geweckt werden, die vorher in ihm nicht vorhanden zu sein schienen.

E. Bréal[1]) berichtete über das *Vorhandensein eines aëroben, die Nitrate reducirenden Fermentes im Stroh.* Er fand, dafs sich im Stroh und ebenso auch zweifellos auf allen vegetabilischen Kleberresten ein Ferment befindet, welches die Nitrate zu Stickstoff reducirt. Dasselbe ist aërober Natur und vermag auch die Nitrate des Bodens zu reduciren.

E. Giltay und H. Aberson[2]) berichteten über *durch einen Spaltpilz hervorgerufene Denitrification.* Während die durch Mikroorganismen hervorgerufene Reduction der Nitrate meist nur bis zur Bildung von salpetriger Säure geht, fanden die Genannten in der Umgegend von Wageningen im Boden, in der Luft und

[1]) Compt. rend. 114, 681. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 223.

im Wasser einen *Bacillus denitrificans*, welcher die vollständige Reduction der Nitrate auszuführen vermag. Durch die Anwesenheit von Calciumcarbonat wird die Reduction begünstigt und der Bacillus überzieht bei seiner Entwickelung die kleinen Krystalle des Carbonats. Dieser Bacillus denitrificans besitzt verschiedene ähnliche Eigenschaften mit dem Bacillus denitrificans α und β von Gayon und Dupetit[1]). Während aber der Bacillus denitrificans α in einer Nitrate und Asparagin enthaltenden Nährlösung stets eine totale Zersetzung der Nitrate ohne Bildung von Nitriten unter Entwickelung von Stickoxydul und Stickstoff hervorruft, dagegen der Bacillus denitrificans β stets viel Nitrat unzersetzt läfst und stets Nitrite neben gasförmigem Stickstoff liefert, zersetzt obiger Bacillus denitrificans alles Nitrat, bildet kein Nitrit und liefert nur gasförmigen Stickstoff.

L. Macchiati[2]) hat die von Ihm gemeinsam mit Cugini[3]) begonnene Untersuchung über die *Bacterosen der Weintrauben* fortgesetzt und das biologische Verhalten derselben näher studirt. Danach sind die Mikroben der Bacterosen, wie sie unter natürlichen Bedingungen in den Weintrauben vorkommen, feine, gerade oder leicht gebogene Stäbchen mit stark abgerundeten Enden. Sie haben eine Länge von 3 bis 4 und eine Breite von 1 bis $1^1/_4$ Mikromillimeter. Sie sind äufserst beweglich und färben sich mit basischen Anilinfarben leicht. In den Trauben fanden sie sich stets isolirt und niemals mit Sporen versehen. Die Reinculturen der Bacterosen auf peptonisirter Gelatine, Kartoffeln und Agar ergab, dafs, wenn die Bacillen sich bei einer Temperatur von 12 bis 16° auf diesen Medien entwickelten, sie dieselben Formen zeigten, wie unter natürlichen Bedingungen, dafs sie aber länger und feiner, sowie oft zu zwei und drei oder auch zu langen Fäden vereinigt erschienen, wenn sie sich bei höherer Temperatur (20 bis 24°) entwickelten. Die günstigste Temperatur für die Entwickelung und Sporenbildung der Bacterosen scheint bei 27 bis 29° zu liegen. Bei 10° fangen die Bacillen an sich zu entwickeln, bei 26° beginnt die Sporenbildung,

---

[1]) JB. f. 1882, 1235 f. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 341. — [3]) JB. f. 1891, 2360 f.

welche oberhalb 35° aufhört; bei 38° sodann hört die Entwickelung der Bacillen vollständig auf.

D. C. Forti[1]) veröffentlichte *Beiträge zur Kenntnifs von Weinhefe.* Er stellte von den Hefen aus Nebiolo-, Barbera-, Asti- und Coneglianowein Reinculturen dar, wobei Er fand, dafs der Nebiolo- und Coneglianowein jeder nur *eine* Hefe enthielt, während Er aus dem Barbera- und Astiwein je zwei Heferacen isolirte. Die Nebioloheferace erzeugte nach sechstägiger Gährung 5,2 Vol.-Proc. Alkohol. Von den zwei Barberaheferacen bestand die eine aus elliptischen Zellen von sehr verschiedener Gröfse; sie erzeugte in einer 100 g Saccharose, 20 g Pepton, 25 g Monokaliumphosphat und 8 g Magnesiumsulfat auf 1000 Thle. Wasser enthaltenden Lösung Alkohol und Schwefelwasserstoff. Das Destillat der vergohrenen Flüssigkeit besafs sehr feinen Geruch. Mit der Nebiolo-, der einen Asti- und der einen Barberahefe und einem in 100 g 19,77 Proc. Extract, 16,64 Proc. Zucker und 0,92 Proc. Säure enthaltenden Moste angestellte Versuche ergaben, dafs die mit den verschiedenen Hefen erhaltenen Weine an Geschmack verschieden waren und äufserst liebliche Destillate von verschiedenem Charakter lieferten.

E. Kayser[2]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Weinhefen*, von denen Er eine gröfsere Reihe näher beschrieb. Die Hefe *a*, welche Er *Saccharomyces vini* Muntz benennt, bildet Schnüre von drei bis vier Kügelchen mit Vacuolen. Neben fast runden Kügelchen von 5 mm[3]) Durchmesser findet man elliptische von 3 mm Breite und 6 mm Länge. Die Hefe bildet je nach dem Medium, in dem sie sich befindet, einen mehr oder weniger flockigen Niederschlag und steigt gern an den Gefäfswandungen in die Höhe. Die Hefe *b* besteht aus elliptischen Kügelchen von 2 bis 5 mm Breite und 5 bis 10 mm Länge. Sie setzt sich auf dem Boden sehr gut ab. Die Hefe *c* erscheint in Form einzelner elliptischer Kügelchen oder auch in Schnüren von zwei bis drei Kügelchen mit Vacuolen. Die Kügelchen besitzen eine Länge von 4,5 bis 6,5 mm und eine Breite von 3,5 bis 4 mm. Auch

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 141. — [2]) Monit. scientif. [4] 6 b, 843. — [3]) Hier wie in der Folge sind Mikromillimeter gemeint.

diese Hefe steigt gern an den Gefäſswänden in die Höhe und bildet so einen Ring. Die Hefe *d* erzeugt rings um die Gefäſswände einen Ring von Schnüren, welche aus fünf bis sechs Kügelchen von 5 bis 5,5 mm Länge und 3,5 bis 4 mm Breite bestehen. Die Hefe *e* zeigt Vacuolen, hat eine Länge von 4 bis 6 mm und eine Breite von 2,5 bis 3,5 mm; sie setzt sich sehr gut ab. Die Hefe *f* bildet aus vier bis fünf Kügelchen von 5 mm Länge und 3,5 bis 4 mm Breite bestehende Schnüre. Die Kügelchen zeigen Vacuolen und lieben es, an den Gefäſswandungen hinaufzukriechen. Die Hefe *g* erscheint ebenfalls in Schnüren, welche aus vier bis fünf schwach ovalen, fast runden Kügelchen bestehen. Dieselben haben entweder 4 mm im Durchmesser oder eine Länge von 5 bis 5,5 mm und eine Breite von 3,5 bis 4 mm. Die Hefe setzt sich in verticalen Strahlen sehr gut auf dem Boden ab. Die Hefe *h* ist von elliptischer Form, hat eine Länge von 5 bis 6 mm, eine Breite von 2,5 bis 3 mm, zeigt Vacuolen und setzt sich auf dem Boden gut ab. Die Hefe *i* besteht aus etwas länglich ovalen Kügelchen mit ein oder zwei Vacuolen, welche 6 bis 8 mm lang und 3 bis 5 mm breit sind, auch sich rasch am Boden absetzen. Die Hefe *j* bildet längliche Kügelchen mit Vacuolen von 2,4 bis 3 mm Breite und 5 bis 8 mm Länge; sie setzt sich gut ab. Die Hefe *k* besteht aus Kügelchen von 5 mm Durchmesser oder von 4,5 bis 5 mm Länge und 3 mm Breite. Die Hefe *l* zeigt längliche Kügelchen von 1,2 bis 2,4 mm Breite und 5,5 mm Länge. Sie ertheilt den Flüssigkeiten einen feinen Geruch. Die Hefe *m* ist eine Oberhefe, sie bildet Verzweigungen von fünf bis sechs Kügelchen mit seitlichen Knospen. Sie hat eine Länge von 3 bis 4 mm, sowie eine Breite von 1,5 bis 2 mm, zeigt Vacuolen und ist die kleinste der hier untersuchten Hefen. Sie bildet einen deutlichen Ring um die Flüssigkeit. Die Hefe *n* hat elliptische Form, eine Länge von 5 bis 6,5 mm, eine Breite von 2,5 bis 3,5 mm, zeigt Vacuolen und setzt sich in verticalen Streifen auf dem Boden rasch ab. Die Hefe *o* bildet mit groſsen Vacuolen versehene elliptische Kügelchen, welche oftmals an dem einen Ende schwach abgeplattet und am anderen Ende zugespitzt sind, sowie eine Länge von 4,5 bis 6 mm und eine Breite von 3,6

bis 4 mm besitzen. Die Hefe setzt sich gut ab. Die Hefe *p* endlich hat elliptische Form, eine Breite von 3,5 bis 4,5 mm, eine Länge von 5,5 mm, besitzt Vacuolen und setzt sich rasch am Boden ab. Von diesen Hefen rufen Hefe *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* und *h* von allen die lebhafteste Gährung hervor, während die Hefen *l* und *m*, sowie ein aus einem Apfelwein isolirter *Saccharomyces apiculatus* zwar eine weniger energische Gährung hervorrufen, dagegen der Flüssigkeit ein ganz ausgesprochenes Parfüm verleihen. Für Gährungen, welche sich bei höheren Temperaturen vollziehen, fand Kayser die Hefe *a*, *b*, *e*, *f*, sowie Gemische der Hefen *a* und *m*, *b* und *m*, *a* und *g* sehr geeignet. Dagegen gaben die Hefen *l*, *c*, *g* und *e*, sowie der Saccharomyces apiculatus unter stärkerer Bildung von flüchtigen Säuren den Gährflüssigkeiten einen feinen Geruch und besonderes Parfüm. Die Hefe *m* erzeugt in den Gährflüssigkeiten, in welchen sie sich entwickelt, einen ganz bestimmten honigartigen Geschmack, welcher aber mit den vorhandenen flüchtigen Säuren nicht in Zusammenhang steht. — Schliefslich fand Derselbe noch, dafs durch Sporenbildung bei den Hefen keine wesentlich lebhaftere Gährung erzeugt wird, so dafs es sich nicht lohnt, besonders leicht sporenbildende Hefen anzuwenden.

Chr. Grönlund[1]) berichtete über eine *neue Torulaart und zwei neue Saccharomycetenarten.* Die neue, *Torula nova Carlsbergiae* benannte Torulaart fand Er in den Gährbottichen, besonders gegen Ende der Hauptgährung, sowie auch in der Luft der Brauerei. In steriler Würze zeigten sich, besonders an der Oberfläche, mehrere lange Zellen, im Bodensatze waren runde und ovale Zellen. Die Würze gährt bei 25° stark, wird dunkler, ihr Geschmack ist unangenehm bitter. Wenn diese Torulaart auch in den Brauereien keinen Schaden verursacht, könnte sie doch vielleicht den Geschmack des Bieres unangenehm beeinflussen. Die beiden von dem Genannten isolirten und *Saccharomyces ilicis* und *Aquifolii* benannten neuen Saccharomycesarten fand Er auf den Früchten von Ilex Aquifolium. Der Saccharomyces ilicis

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 531.

entwickelt sehr leicht Endosporen, die sich bei 36 bis 37° in 22 Stunden, bei 9,5° in 20 Tagen bilden. Er ist eine Unterhefeform, welche nur bei starkem Luftzutritt und gleichzeitiger Züchtung in einer ziemlich hohen Temperatur Obergährung bewirkt. Nach längerem Stehenlassen mit *Bierwürze* in Kolben bilden sich daraus Häute mit etwas langgestreckten Zellen, deren Aussehen von dem der normalen Bodensatzhefe verschieden ist. Die Vergährung verläuft dabei langsam, die Würze wird dunkler und die angegohrene Flüssigkeit hat einen unangenehmen Geschmack. Auf der Oberfläche von Gelatine oder Würze nehmen die Culturen ein helleres Aussehen an. Der *Saccharomyces Aquifolii* ist eine Oberhefenform, er bildet viel schwerer Sporen als wie der Saccharomyces ilicis, jene haben Vacuolen, entwickeln sich bei 28° in 29 Stunden, bei 10° in 15 Tagen. Die Würze, in welcher diese Hefe gezüchtet wird, erhält dadurch eine dunklere Farbe und das Bier einen unangenehmen Geschmack. Während die beiden Saccharomycesarten Rohrzucker invertiren, thut es die neue Torulaart nur in geringem Grade. Alle drei vergähren von dem durch das Invertiren gebildeten Invertzucker nur den *Traubenzucker*. Die Saccharomycesarten geben die gröfste Menge Alkohol in Rohrzuckerlösungen, weniger Alkohol mit Dextrose, noch weniger mit Maltose und gar keinen Alkohol mit Dextrin. Die Torulaart erzeugt den meisten Alkohol aus Dextrose und vermag Dextrine nicht zu vergähren. Sie ist zur Säurebildung mehr geneigt als die beiden Saccharomycesarten und alle drei Arten bilden eine gröfsere Menge Säure in der Dextrose- und Rohrzuckerlösung, als in der Maltoselösung. In gewöhnlicher Brauerwürze giebt die *Torulahefe* den meisten Alkohol (4,68 Vol.-Proc.). Saccharomyces Aquifolii giebt 3,71 und Saccharomyces ilicis nur 2,78 Vol.-Proc. Alkohol.

Giulio Tolomei[1]) untersuchte die *Wirkung des Lichtes auf das elliptische Ferment*. Er fand, gemäfs dem Befunde von Martinaud[2]), nach welchem der merkliche Einflufs des Lichtes auf die Saccharomycesarten den Wärmestrahlen desselben zuzu-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 320. — [2]) Compt. rend. 113, 782; JB. f. 1891, 2742.

schreiben ist, dafs das Licht auf das Leben des *Saccharomyces ellipsoïdeus* einen merklichen Einflufs ausübt. Es sind die Licht- und Wärmestrahlen sodann, welche diese prädominirende Wirkung vollbringen, wogegen den chemischen Strahlen des Sonnenlichtes kein solcher Einflufs auf das Leben des Saccharomyces ellipsoïdeus zugeschrieben werden kann.

Derselbe[1]) berichtete über die *Einwirkung der Elektricität und des Ozons auf die Mikroorganismen, welche das Umschlagen des Weines verursachen.* Seine Versuche stellte Er mit folgenden näher beschriebenen Mikroorganismen an: Der *Bacillus saprogenus vini I.* bildet Stäbchen von 2,5 bis 6 μ Länge und 1 μ[2]) Dicke, welche sich zu Ketten von 20 μ Länge vereinigen. Der Bacillus saprogenus vini II. erscheint in Stäbchen von 1 bis 2 μ Länge und 0,6 bis 0,8 μ Dicke; er bildet Ketten von drei bis vier Gliedern. Dieser Bacillus ruft im Verein mit dem ersteren die faulende Gährung hervor, womit gleichzeitig die Zersetzung der Albuminoidsubstanzen vor sich geht. Der Bacillus saprogenus vini III. hat eine Länge von 0,66 μ und eine Dicke von 2 bis 4 μ. Er zeigt Sporen, und die dieselben bildenden Individuen erhalten die Form von Trommelstöcken, sind aber nicht mit Eigenbewegung begabt. Dieser Bacillus findet sich immer in den schon stark veränderten Weinen. Der Bacillus saprogenus vini IV. erscheint in der Form äufserst feiner Stäbchen von 2 bis 3 μ Länge und 0,55 μ Dicke. Er vereinigt sich zu Ketten von bis zu 12 Gliedern, ist nicht mit Eigenbewegung begabt und findet sich ebenfalls in den schon sehr stark veränderten Weinen. Der Bacillus saprogenus vini V. bildet an den Enden etwas abgerundete Stäbchen, welche manchmal sozusagen elliptische Form zeigen und zu zweien gruppirt sind. Er hat eine Länge von 2 μ und eine Dicke von 1 μ. Der Bacillus saprogenus vini VI. hat dieselben Gröfsenverhältnisse wie der vorige Bacillus, und die sporenbildenden Individuen desselben haben elliptische Form, aber keine Eigenbewegung. Der Bacillus saprogenus vini VII. erscheint in Stäbchen von 4 bis 8 μ Länge und von 1,6 bis 2 μ Dicke. Den

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1a, 36. — [2]) Mikromillimeter.

Mikrococcus saprogenus vini I. findet man in der Form kleiner Kügelchen mit einem Durchmesser von 0,5 μ; er kommt in den schon stark veränderten Weinen vor. Der Mikrococcus saprogenus vini II. ist merklich gröfser wie der vorher beschriebene, hat einen Durchmesser von 1 bis 1,4 μ und bildet oft Diplococcen, sowie auch Ketten von bis zu zehn Gliedern. Die Versuche führten zu folgenden Schlufsfolgerungen: Die antiseptische Wirkung, welche der continuirliche *elektrische Strom* auf die das Umschlagen des Weines verursachenden Mikroorganismen ausübt, mufs dem am positiven Pol sich entwickelnden nascirenden Sauerstoff resp. Ozon zugeschrieben werden. Auch der elektrische Inductionsstrom ist im Stande, bei genügend langer Einwirkung die gleichen Mikroorganismen zum Absterben zu bringen. Das *Ozon* tödtet die in Frage kommenden Bacterien in sehr kurzer Zeit; es ist daher seine Anwendung bei umgeschlagenen Weinen und solchen Weinen, die die Tendenz zu dieser Krankheit zeigen, sehr zu empfehlen. Wegen der grofsen Aehnlichkeit der die Krankheiten des Weines verursachenden Mikroorganismen unter einander ist anzunehmen, dafs dasjenige, was für die Bacterien gilt, welche das Umschlagen des Weines verursachen, auch für alle anderen Bacterien Geltung hat.

J. Effront[1]) berichtete über die *Einwirkung der Fluoride auf die Hefen.* Er fand, dafs die Gegenwart von 100 bis 250 mg *Ammoniumfluorid* das Wachsthum der Hefen in einem gährenden *Moste* abschwächt. Die Abschwächung macht sich bei dem Zusatz von 100 mg Ammoniumfluorid schon bemerkbar und nimmt mit der Vermehrung des Fluorids andauernd zu. Ein Zusatz von 300 mg Ammoniumfluorid verhindert die Hefeentwickelung vollständig, obwohl noch Bildung von Alkohol sich nachweisen läfst. Das Wachsthums- sowie auch das Fermentationsvermögen einer Hefe wird vermehrt, wenn man sie zuerst in einem fluoridhaltigen und darauf in einem fluoridfreien Moste verweilen läfst. Das in dem zweiten Moste hervorgerufene Wachsthum steigert sich, sobald die Menge der Fluoride im ersten Moste vermehrt wird.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 248.

Die Einwirkung des Ammoniumfluorids auf die verschiedenen Hefearten ist nicht die gleiche, sondern je nach der Hefeart eine verschiedene. Des Weiteren untersuchte der Obige auch die Einwirkung von Ammoniumfluorid auf die Milch- und Buttersäureerreger und wies nach, daſs man die Sporen derselben durch groſse Fluormengen zerstören kann, ohne die verschiedenen Heferacen selbst zu schädigen. Die Fluoride können hiernach zur Reinigung und Conservirung der Hefen benutzt werden. Derart konnte mittelst 200 bis 300 mg Ammoniumfluorids die Conservirung von Hefe sechs Monate lang bewirkt werden. Zur Trennung nachstehender Hefearten von einander wurde *Saccharomyces Pastorianus I.* mit *Bourtonhefe*, welche sich mikroskopisch sehr gut von ersterer Hefe unterscheiden läſst, gemischt und die Mischung in eine mit 300 mg Ammoniumfluorid versetzte Malzwürze eingesäet. Nach drei Tagen wurden die entwickelten Hefen in einen fluoridfreien Most überimpft und darin zwei Tage gezüchtet. Diese Operation wurde dreimal wiederholt, wonach der Saccharomyces Pastorianus rein aus der Flüssigkeit abgesondert werden konnte.

J. O'Sullivan[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *die hydrolytische Function der Hefe*, worin Er nachwies, daſs gesunde Hefe beim Waschen mit Wasser an dieses letztere nichts von ihrer Invertase oder von ihrer hydrolytischen Wirkung abgiebt; daſs, wenn gesunde Hefe in Berührung mit einer *Rohrzucker*lösung gebracht wird, die dann sich vollziehende Hydrolyse nur eine durch den directen Einfluſs des Zellenplasmas bedingte Wirkung ist und daſs keine Invertase die Hefenzelle verläſst, solange die Hydrolyse vor sich geht. Ferner zeigte Er, daſs die hydrolytische Wirkung der Hefe auf Rohrzucker ohne Zunahme der letzteren vor sich geht, daſs dabei kein Alkohol gebildet wird und daſs diese Hydrolyse des Rohrzuckers unter dem Einfluſs der Hefe ein Fall von zymotischer Hydrolyse ist. Des Weiteren wies Er nach, daſs die hydrolytische Wirkung der Hefe bei gewöhnlicher Temperatur sich ganz wie eine einfache chemische

[1]) Chem. Soc. J. 61, 593, 926.

Umwandlung vollzieht und weder durch Luft noch durch Kohlensäure beeinflufst wird. Eine diese hydrolytische Wirkung vorstellende Zeitcurve entspricht ferner der von O'Sullivan und Thompson[1]) für Invertase aufgestellten unter den günstigsten Aciditätsbedingungen. Weder eine Zunahme noch eine Abnahme der Acidität der Hefenzelle vermindert ihre Wirkung. Der Erstere fand, dafs eine Menge Kalihydrat, welche die hydrolytische Wirkung der Hefe auf drei bis sechs Stunden vollständig zum Stillstand brachte, durch die Hefe in 24 Stunden neutralisirt wurde, wonach die Lösung wieder saure Reaction zeigte und die Hydrolyse wieder anfing. Durch Versuche über Zertrümmerung der Zellen, Geschwindigkeit der hydrolytischen Wirkung, sowie über das Mafs des Fortschreitens des Processes wies Derselbe nach, dafs, sobald die Rohrzuckerlösung mit der Hefe in Berührung kommt, die gesammte Invertase der Hefenzelle in Wirkung tritt, und dafs diese Wirkung während des Fortschreitens der hydrolytischen Wirkung anhält. Schliefslich zeigte Er noch, dafs das Vermögen der Hefe, alkoholische Gährung hervorzurufen, in keiner Weise durch ihre hydrolytische Wirkung auf Rohrzucker beeinflufst wird.

J. Effront[2]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Bedingungen, unter welchen die Fluoride in Gährflüssigkeiten ihre stärkste Wirkung ausüben.* Nachdem Er nachgewiesen, dafs sowohl *Fluorwasserstoffsäure* als die Fluoride auf das Milchsäure-, Buttersäure- und Essigsäureferment sowie auch auf die Bierhefen zunächst eine antiseptische Wirkung und dann noch einen directen Einflufs auf das Protoplasma der Zellen ausüben (sowie dafs in einem bestimmten Mittel eine constante Dosis an Fluorid auf die Fermente und die Hefe eine constante Wirkung ausübt, welche mit dem Wechsel des Mediums sich ändert), untersuchte Er, unter welchen Bedingungen die Fluoride das Maximum ihrer Wirksamkeit in den Gährflüssigkeiten ausüben resp. diese Eigenschaften verlieren und unwirksam werden. Bezüglich der antiseptischen Wirkung der Fluoride fand Er, dafs der Grad der

---

1) JB. f. 1890, 2366 ff. — 2) Monit. scientif. [4] 6a, 81.

Acidität der *Moste* dabei einen Hauptfactor bildet. In einem neutralen oder alkalischen Moste sind die Fluoride ebenso wie die Fluorwasserstoffsäure fast wirkungslos; ihre Wirkung beginnt erst, sobald der Most schwach sauer wird und sie wächst proportional der Acidität des Mostes. Die Intensität der antiseptischen Wirkung der Fluoride wird aufser durch die Acidität der Moste auch noch durch die Temperatur stark beeinflufst, und fand Obiger, dafs eine Temperatur von 50 bis 60° am günstigsten ist, um das Maximum der Wirkung der Fluoride zu erreichen. Für die Wirkung der Fluoride auf das *Protoplasma* der Hefen ist das Medium, worin sie sich befinden, von besonderer Wichtigkeit. In dieser Hinsicht spielt aufser der Acidität und der Temperatur auch die chemische Zusammensetzung der Moste eine wichtige Rolle. Während Fluor bei der Gährung von reinem *Zucker* auf die Hefe sowohl hinsichtlich der Zellenbildung als auch der Alkoholproduction einen schädlichen Einflufs ausübt, begünstigt es in einem *Malzmoste* merklich das Wachsthum der Zellen und vermehrt auch das Fermentationsvermögen der Hefen um ein Beträchtliches. Die Verschiedenheit dieser beiden Medien, der Zuckerlösung und des Malzmostes, beruht nun der Hauptsache nach auf der An- und Abwesenheit von Nährsubstanzen für die Hefen. In der Zuckerlösung finden die Hefen keine andere mineralische Nahrung als die, welche sie selbst mitführen, während der Malzmost einen Ueberschufs an solchen Nährmitteln enthält. Die Fluoride üben hiernach in einer Flüssigkeit, worin die Hefen nur schlechte Nahrung finden, auf dieselben eine schädliche Wirkung aus, während sie auf diese eine günstige Wirkung ausüben da, wo die Hefen genügende Nahrung finden, und zwar sind es unter den Nährstoffen der Hefen die *Phosphate*, besonders das Kaliumphosphat, welche die Wirkung der Fluoride auf die Hefen regeln. Danach gährt also eine Zuckerlösung, welche keine Phosphate enthält, besser ohne Zusatz von Fluorid, während eine Phosphate enthaltende Flüssigkeit sich völlig entgegengesetzt verhält. Während in einem phosphathaltigen Moste die Gegenwart von Fluor die Vermehrung des Alkohols und der Zellen begünstigt, tritt dieselbe

in einer phosphatfreien Zuckerlösung nur in Abwesenheit der Fluoride ein.

J. Wortmann[1]) wies in einer Untersuchung über *reine Hefen* darauf hin, dafs eine Verwendung von rein gezüchteten Hefen bei der Vergährung des *Traubenmostes* von zwei Gesichtspunkten aus vorgenommen werden kann: einmal, um durch den Zusatz von reiner, gährkräftiger Hefe eine schnelle und sichere Gährung des Mostes zu erzielen, und ferner, um dadurch ein qualitativ besseres Gährproduct zu erhalten, als es durch natürliche, spontane Gährung entstanden wäre. Bei der spontanen Gährung des Traubenmostes befinden sich in demselben nicht nur Hefezellen, sondern auch eine ganze Reihe der verschiedenartigsten anderen Organismen, wie Schimmelpilze, Bacterien etc., welche sowohl die Hefe in ihrer Gährthätigkeit hemmen als überdies noch Stoffe abgeben, deren Gegenwart dem Weine unangenehme Geschmackseigenschaften verleiht. Will man nun bei der Vergährung des Mostes von vornherein einer schädlichen Entwickelung von Schimmelpilzen, schlechten Hefenformen und Bacterien vorbeugen und damit zugleich die Möglichkeit des Eintretens von allerlei Krankheiten des *Weines* thunlichst beschränken, so mufs darauf gesehen werden, dafs der Most in möglichst kurzer Zeit in kräftige Gährung kommt. Da nun die in jenem spontan vorkommenden Hefen immer einige Zeit gebrauchen, um eine genügende Entwickelung und Gährthätigkeit zu erreichen, so ist es räthlich, von vornherein demselben künstliche, sich bereits in energischer Gährthätigkeit befindende Hefe zuzusetzen, um dadurch die im Most befindliche Hefe schon in volle Entwickelung zu bringen, ehe die zahlreichen pilzlichen Feinde Zeit gefunden, sich ihrerseits zu entwickeln und somit die Entwickelung der letzteren überhaupt zu unterdrücken oder wenigstens auf ein geringes Mafs zu beschränken. Was nun die zweite, die durch den Zusatz von Reinhefen zu erzielende günstige Veränderung des Mostes und Verbesserung des Weines betreffende Frage anlangt, so ergaben die Versuche Wortmann's erstlich,

---

[1]) Landw. Jahrb. 21, 901.

dafs die Zahl der sich constant verschieden verhaltenden Racen oder Arten des die Weinhefe bildenden *Saccharomyces ellipsoïdeus* (bedingt durch die Anpassung an die verschiedensten klimatischen Boden- und sonstige Verhältnisse, deren die Weinhefe in den verschiedensten Gegenden und in den verschiedensten Jahren unterworfen ist) eine sehr grofse und noch nicht abzuschätzende ist, sowie dafs diese verschiedenen Hefearten einen gegebenen Most in verschiedener Weise zu vergähren im Stande sind. Aufser dieser verschiedenen Wirksamkeit der erwähnten Hefearten auf die Production der eigentlichen Gährproducte, wie Alkohol, Kohlensäure, Glycerin etc., ist aber auch noch ihre Einwirkung auf die im Weine sich bildenden sogenannten Bouquetstoffe zu berücksichtigen. Bei diesen Bouquetstoffen sind sogenannte primäre von secundären zu unterscheiden, und nennt man die durch die Rebe fertig gebildeten Stoffe die „primären“ zum Unterschiede von den erst in Folge der Gährung aus den Grundsubstanzen freigemachten, die als „secundäre“ bezeichnet werden. Da die Bildung der primären Bouquetstoffe durch die Raceneigenthümlichkeit der Rebe bedingt wird und damit auch von allen denjenigen Factoren, welche die Rebe in ihrer Lebensthätigkeit in irgend einer Weise beeinflussen, vom Klima, vom Boden, von der Düngung, von der Behandlung der Rebe etc. abhängig ist, so ist es ohne Weiteres klar, dafs die Hefe ohne jede Beziehung zu diesen primären Stoffen steht, da sie eben im Most bereits fertig gebildet vorkommen. Ein Einflufs reiner Hefe auf diese primären Stoffe kann sich also nur dahin aussprechen, dafs durch Zusatz gährkräftiger Art die Vegetation der Gährungsfeinde im Most unterdrückt oder verzögert wird und in Folge dessen durch das Fehlen der von letzteren producirten unangenehmen Geruchs- und Geschmacksstoffe jene primären Bouquetstoffe des Mostes prägnanter hervortreten. Nicht so passiv verhält sich aber die Hefe den secundären Bouquetstoffen, also jenen Stoffen gegenüber, welche erst in Folge der Gährung gebildet werden, und es kommt also diesbezüglich in der Praxis darauf an, besonders bei der Vergährung minderwerthiger Moste, eine solche Reinhefe zu verwenden, welche er-

fahrungsgemäfs gute secundäre Bouquetstoffe liefert. Bei der praktischen Verwendung von reinen Hefen wird man also mit Mosten von geringer Qualität die besten Erfahrungen machen, während edle Moste sich nicht oder nicht hervorragend verbessern lassen.

E. Mach und K. Portele[1]) berichteten über die *Gährung von Trauben- und Apfelmost mit verschiedenen rein gezüchteten Hefearten.* Sie verwendeten zu Ihren Versuchen Reinculturen von *Saccharomyces cerevisiae I.* Hansen, Saccharomyces *ellipsoïdeus I.* Hansen, Saccharomyces ellipsoïdeus II. Hansen, Saccharomyces *Pastorianus I.* Hansen, Sacharomyces Pastorianus III. Hansen, Saccharomyces *apiculatus* und *Monilia candida.* Die Resultate Ihrer Untersuchungen lassen sich dahin zusammenfassen, dafs bei Verwendung verschiedener Hefearten mehr oder weniger merkliche Unterschiede sowohl in der Zusammensetzung als auch im Charakter und Geschmack der erzielten *Weine* entstehen können, Unterschiede, welche bei besseren Weinen den Werth derselben sicher zu beeinflussen im Stande sind. Unter den von Ihnen untersuchten Hefearten zeigten sich Saccharomyces cerevisiae, Saccharomyces ellipsoideus I. und Saccharomyces Pastorianus I. in ihren Gährproducten merklich verschieden, für die Weinbereitung sind aber nur die beiden letzteren von Werth. Saccharomyces Pastorianus I. und III. zeichneten sich noch dadurch aus, dafs sie sandige Absätze bilden und den Wein während der Gährung selbst fast klar lassen. Möglicherweise könnte Saccharomyces Pastorianus I. auch in der Schaumweinbereitung werthvolle Verwendung finden. Der Saccharomyces apiculatus ist jedenfalls in der Entwickelung und Vermehrung möglichst zu hindern, da die Folgen seiner Entwickelung schlechte Vergährung und essigsäurereiche, sich schwer klärende Weine sind. Der eigenthümliche Charakter, den die allerdings wenig gährkräftige Moniliahefe den Weinen verleiht, ist besonderer Beachtung werth. Die Verwendung rein gezüchteter Hefen dürfte für die Darstellung von *Obstweinen* noch gröfsere Bedeutung besitzen als für die

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 41, 233.

Bereitung von Traubenweinen, da bei den Obstweinen die spontan sich entwickelnde Hefe weitaus gemischter und unreiner ist, sowie der Geschmack des Obstweines bei Verwendung rein gezüchteter Hefen, z. B. von Saccharomyces ellipsoideus und Saccharomyces Pastorianus entschieden traubenweinähnlicher und feiner wird. — Des Weiteren berichteten Dieselben[1]) über das *Verhältnifs, in welchem sich Alkohol und Hefe während der Gährung bilden.* Sie fanden, dafs die Hefe sich, mindestens zum gröfsten Theile, während der ersten Periode der Gährung bis zum dritten Gährtage gebildet hatte, zu welchem Zeitpunkte nur etwa die Hälfte des Zuckers vergohren war, und es scheint hiernach in der That, dafs in gährenden Flüssigkeiten zuerst eine lebhafte und starke Vermehrung der Hefezellen bei verhältnifsmäfsig schwacher Zersetzung des Zuckers und geringer Alkoholbildung stattfindet, wogegen in den späteren Gährstadien die Neubildung von Hefe und der Verbrauch an stickstoffhaltigen Substanzen des Mostes ein geringer wird, während die Alkoholbildung resp. die Zersetzung des Zuckers wesentlich und regelmäfsig zunimmt. — Schliefslich berichteten Dieselben[2]) noch über die *Veränderungen im Gehalt von Gesammtsäure und Glycerin während der Gährung und Lagerung der Weine.* Sie fanden, dafs das Verhältnifs von Alkohol zu Glycerin in Naturweinen oft unter 100:7 herabsinkt, unter 100:6 dürfte es aber in der Regel kaum herabsinken und höchstens auf 100:9 ansteigen. Weiter ergaben die Versuche, dafs das Glycerinverhältnifs zu Ende der Hauptgährung stets ein gröfseres wird; dies stimmt mit der Ansicht überein, dafs das Glycerin nicht ein Product der jungen, kräftig wachsenden, sondern der schon im Absterben begriffenen Hefe ist. Ein Versuch, nachzuweisen, dafs sich in einem Wein mehr Glycerin bilde, wenn er längere Zeit auf der Hefe liegen bleibt, gab ein negatives Resultat; die gebildeten Glycerinmengen erwiesen sich in beiden Fällen gleich grofs. Dagegen führte ein Versuch, zu bestimmen, ob das Lüften während der Gährung einen Einflufs auf die Glycerinbildung habe, zu dem Ergebnifs, dafs in der gelüfteten

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 41, 261. — [2]) Daselbst, S. 270.

Probe mehr Glycerin enthalten war. Die Gährung wurde durch die Lüftung nicht sehr auffallend beschleunigt. Der zum Schlufs geringere Alkoholgehalt in der gelüfteten Probe ist wahrscheinlich auf eine stärkere Verdunstung des Alkohols zurückzuführen. Was endlich die Abnahme der Gesammtsäure bei der Lagerung der Weine anlangt, so wurde ein auffallendes Herabgehen derselben, welches sich nicht auf die Ausscheidung von Weinstein zurückführen liefse, nicht beobachtet, solange die Weine gesund blieben. Während der Hauptgährung nahm bei den meisten Proben der Säuregehalt nur wenig ab und der Weinstein gelangte grofsentheils erst nach Beendigung der Gährung und der dabei erfolgenden Klärung der Weine allmählich zur Abscheidung.

J. M. Janse [1]) berichtete über das *Vorkommen von Bacterien im Zuckerrohr.* Er fand als Ursache der *Sereh*-Krankheit des Zuckerrohrs zwei Bacterienarten, welche Er als *Bacillus sacchari Janse* und *Bacillus glagae Janse* bezeichnet. Der Bacillus sacchari ist nicht auf das Zuckerrohr beschränkt; seine Anwesenheit wurde auch bei verschiedenen Gramineen, ja sogar bei Pflanzen aus anderen Familien, sowohl Monokotylen als auch Dikotylen, festgestellt. Der Bacillus glagae scheint weniger verbreitet zu sein; er tritt wohl stets gemeinsam mit dem Bacillus sacchari auf. Auf der Pflanze finden sich die Bacterien meist oberhalb der Blatinsertion in unmittelbarer Nähe der Epidermis, sowie im Inneren des Stockes unmittelbar oberhalb und unterhalb des Knotens. — Die *Sereh-Krankheit* des Zuckerrohrs ist nun durch eine massenhafte Entwickelung dieser Bacterien bedingt, deren Schleim die Gefäfse verstopft und die Leitung des Wassers verhindert.

A. Lasché [2]) beschrieb eine von Ihm aus einem sogenannten Chikagoer *Temperenzbier* isolirte, von den wilden Hefen sich mehrfach unterscheidende *kleine Hefenart*, welche Er *Saccharomyces Ivergensenii* benannte. Die Colonien dieser Hefe zeigen auf 10procentiger Würzegelatine nichts Charakteristisches; sterilisirte Bierwürze ist ein guter Nährboden für diese Organismen. Durch Gypsblockcultur konnte an ihnen die Bildung von Askosporen

[1]) Biederm. Centr. 1892, 834. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 859.

beobachtet werden; dieselben entstehen aber nur innerhalb enger Temperaturgrenzen. Das Optimum hierfür liegt bei 25°. Oberhalb 30° stirbt die Hefe schnell ab. Die neue Hefe verflüssigt langsam Würzegelatine, aber Peptongelatine nur theilweise. Die in den Gelatineculturen sich bildenden Sporen haben ein anderes Aussehen als wie die auf dem Gypsblock entwickelten. Sie sind weniger lichtbrechend, sehen wie entleert aus, haben Vacuolen und gleichen im Aussehen den Sporen von Culturheferacen. Was die Art der Auskeimung der Sporen anlangt, so schwellen dieselben an, bis die Hefezelle völlig angefüllt ist, worauf die Zellenwand anscheinend resorbirt wird. An einem Pole der angeschwollenen Zone bildet sich dann ein dunkler Punkt, welcher schliefslich zum Sprofs heranwächst. In 6 procentiger Würzegelatine können die Sporen schon innerhalb 24 Stunden bei 18 bis 22° keimen. Während die neue Hefe Maltose nicht vergährt, vergährt sie aber Rohrzucker und Dextrose. Krankheiten vermag die Hefe im Bier nicht hervorzurufen und ist sie daher als harmlos zu bezeichnen. Sie hat Aehnlichkeit mit dem Saccharomyces Ludwigii, ist aber durch ihre Form, ihre Zellen, Sporenbildung, Sporenkeimung, sowie dadurch von diesem unterschieden, dafs jener keine Hautbildung zeigt.

M. W. Beyerinck[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Gährungsphysiologie des Kahmpilzes*, worin Er zeigte, dafs, während die Wein- und Bierhefe auf Amide und besonders auf Pepton als Stickstoffquellen angewiesen sind und Ammoniumsalze durch diese Hefearten nur sehr schwierig und langsam assimilirt werden, der Kahmpilz mit *Ammoniumsalzen* besser ernährt werden kann, als mit den genannten Stickstoffverbindungen. Nitrate sind nur für einzelne, Nitrite für keine dieser Organismen Stickstoffquellen. Als Kohlenstoffquellen dienen die *Kohlenhydrate* allein. Die folgende Tabelle giebt über die Assimilirungsfähigkeit der Zuckerarten Auskunft und zwar bedeutet darin das + Zeichen Assimilirung, der Buchstabe *i* vorherige Invertirung und das — Zeichen keine Wirkung.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 445.

	Maltose	Glucose	Saccharose	Lactose	Dextrin	Glycerin
Saccharomyces ellipsoïdeus . . .	+	+	+i	—	—	—
„ cerevisiae	+	+	+i	—	—	—
„ Pastorianus Rees	+	+	+	—	+	—
„ fragans	—	+	+	—	—	—
„ Kefyr	—	+	+i	+	—	—
„ Mycoderma . . .	—	+	—	—	—	+
„ acetaethylicus . .	+	+	+i	—	—	+

Die Assimilationsfähigkeit und Gährungsfähigkeit sind nicht identisch. Der Kahmpilz ist an die Nebenproducte der Alkoholgährung als Kohlenstoffquelle, nämlich an Glycerin, adaptirt; dasselbe gilt für die bei der spontanen Essigbildung leicht entstehenden Zuckersäuren. Dieselben bilden sich aus dem noch nicht der Alkoholgährung anheimgefallenen Theile des Zuckers dadurch, dafs die Essigfermente den Sauerstoff direct auf diese Körper übertragen. Für den Kahmpilz ist dadurch der Zucker nicht verloren, er wird für den Pilz zu einem nützlichen Nährstoff. Für den Begriff Gährung stellte Obiger folgende Definition auf: Erzeugung von Spannkraft unter Abspaltung von Gas und zwar von mehr Gas, als dem während und vor der Gährung aufgenommenen Sauerstoff entspricht. Eine besonders gute Gährflüssigkeit für den Kahmpilz ist folgende: 1 Liter Wasser, 100 g Glucose, 2 g Diammoniumphosphat, 0,1 g Chlorkalium und 0,05 g Magnesiumsulfat. Der hieraus gewonnene Alkohol ist sehr rein.

H. Marshall Ward[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Ingwerbierpflanze und die dieselbe zusammensetzenden Organismen.* Er untersuchte einen bei der Ingwerbiergährung auftretenden, merkwürdigen, in gallertartigen, halbdurchsichtigen, gelblichweifsen Massen, welche entweder zu hirnähnlichen Klumpen vereinigt waren, oder den sogenannten Kephirhörnern ähnliche Niederschläge bildeten, vorkommenden Organismus; wobei

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 50, 261, 358.

Er fand, dafs derselbe im Wesentlichen aus einer symbiotischen Vereinigung eines specifischen Saccharomyceten und eines Schizomyceten besteht. Der zur Species des Saccharomyces ellipsoïdeus gehörige Saccharomycete wurde von Ihm *Saccharomyces pyriformis* und das daneben sich findende Bacterium *Bacterium vermiforme* benannt. Mit diesen beiden vereint fanden sich stets noch Mycoderma cerevisiae und Bacterium aceti. Als fremde Eindringlinge fanden sich mehr oder weniger häufig: Cryptococcus glutinis (Fresenius), eine kleine, weifse, aërobe, mit den bekannten Hefen nicht zu identificirende Oberhefe von besonderem Charakter, der gewöhnliche Saccharomyces cerevisiae, ferner drei oder wahrscheinlich vier unbekannte, selten vorkommende Hefen, ein sporenbildender und Gelatine unter Grünfärbung verflüssigender Bacillus, ein grofser, sporenbildender, Gelatine ebenfalls verflüssigender Bacillus, zwei oder drei andere, nicht identificirte Schizomyceten, Oïdium lactis (Fresenius), Penicillium glaucum (Link), Dematium pullulans (De Bary) und eine oder auch mehrere unbekannte Torulaarten. Der *Saccharomyces pyriformis* ist eine anaërobe Bodenhefe, welche Sporen bildet, beträchtliche Mengen von Kohlensäure entwickelt, aber nur wenig Alkohol bildet. Er erscheint auch in einer aëroben Form, in welcher die abgerundeten Zellen zu kolbenförmigen oder birnförmigen Gebilden auswachsen, woher er auch den Namen erhalten hat. Er invertirt Rohrzucker und vergährt die Producte desselben; dagegen ist er nicht im Stande, Milchzucker zu vergähren. In Gelatine bildet er runde, morulaähnliche, weifse Colonien. Der specifische Schizomycete, das *Bacterium vermiforme*, findet sich in gebogenen oder geraden Stäbchen oder Fäden, welche in einer dicken, festen, gelatineartigen Scheide eingebettet sind. Er besitzt eine ausgesprochen anaërobe Natur, so dafs er sich am besten in Kohlensäure unter Druck züchten läfst. Die eingebetteten Fäden gleichen Würmern, woher auch der Name für das Bacterium genommen ist. Dasselbe wächst nicht auf Gelatine, am besten in rothe Rüben- oder Rohrzuckerlösungen, welche mit relativ grofsen Mengen organischer, stickstoffhaltiger Verbindungen (Bouillon, Asparagin) und Weinsäure versetzt sind. Es fand sich,

dafs das Bacterium, in welchem die Fäden schliefslich auseinander reifsen, aus seiner Scheide herausschlüpfen und frei werden kann, in welchem Zustande es sich ganz wie die gewöhnlichen Bacterien schnell theilt. Manchmal zerreifsen alle diese Formen, die Fäden, lange Stäbe, kurze Stäbchen zu Coccen. Sporen wurden nicht beobachtet. Diese Veränderungen sind im Wesentlichen von dem Nährmedium abhängig, werden aber auch von der gasförmigen Umgebung und der Temperatur beeinflufst. Die gallertartigen Klumpen der sogenannten *Ingwerbierpflanze* bestehen im Wesentlichen aus diesem Schizomyceten, untermischt mit den Zellen des Saccharomyces pyriformis. Aber die Wirkung des Schizomyceten oder des Saccharomyceten allein auf das zuckerhaltige Medium ist eine von der gemeinsamen Wirkung beider zusammen sehr verschiedene. Die Bedingungen für die Entwickelung der gelatinösen Scheiden und damit auch der hirnähnlichen, zusammenhängenden Massen des Schizomyceten sind Abwesenheit von Sauerstoff und ein zuckerhaltiges, saures Medium. Am besten verläuft der Procefs in Kohlensäure, in Bouillon und in neutralen Lösungen; in Wasserstoff wird er aufgehoben, obwohl der Organismus in seiner freien, beweglichen Form unter diesen Bedingungen zu leben vermag. Das Verhalten der Reinculturen des Bacteriums im Vacuum ist sehr merkwürdig. Die Entwickelung der Scheiden wird augenscheinlich in diesem ganz hintenangesetzt, aber der Organismus wächst weiter unter starker Kohlensäureentwickelung. Die Producte der durch den Schizomyceten hervorgerufenen Gährung sind noch nicht genau festgestellt, doch scheinen Milchsäure und analoge Verbindungen die Hauptsache zu bilden.

S. Botkin[1]) berichtete über einen *Bacillus butyricus*, welchen Er bei dem Studium verschiedener, in der *Milch* sich findenden, anaëroben Bacterien isolirte und welcher sowohl durch seine allgemeine Verbreitung, als auch durch die charakteristische Gährung, welche er in der Milch hervorruft, von Interesse ist. Durch seine Einwirkung gerinnt diese rasch, unter reichlicher

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 484.

Gas- und Buttersäurebildung. Aufser in der Milch wurde dieser Bacillus butyricus im Leitungswasser, Brunnenwasser, in verschiedenen Gartenerdearten und fast immer im Staube gefunden. Zur Isolirung dieses Mikroorganismus wurde zunächst Milch in Seltersflaschen mit Patentverschlufs 30 Minuten lang im Dampfstrom sterilisirt, wodurch die Sporen desselben nicht zu Grunde gehen, die verschlossenen Flaschen bei 37 bis 38° aufbewahrt (wobei sich die Milch in der Weise charakteristisch verändert, dafs das geronnene Caseïn sich mit dem Fette an der Oberfläche des klaren, gelblichen Milchserums ansammelt), und zur Reingewinnung des Bacillus mit dieser so veränderten Milch unter Benutzung von $1^1/_2$ procentigem Zuckeragar als Nährboden anaërobe Platten hergestellt. Auch andere zuckerhaltige feste und flüssige Nährböden gestatten das Wachsthum des Bacillus butyricus, am besten aber eignet sich dazu die sterilisirte und luftfrei gemachte Milch. Die Zersetzung derselben ist meist schon nach einer Woche beendet; diese stellt dann eine durchsichtige, gelbe Flüssigkeit vor, in welcher sich ein weifser, flockiger Bodensatz befindet, und die an der Oberfläche einen Klumpen fettiger Substanzen enthält. Das oben erwähnte Käsegerinnsel ist dann fast vollständig gelöst. Was die durch den Bacillus butyricus hervorgerufenen chemischen Stoffwechselproducte anlangt, so ist die gebildete freie Säure am dritten Tage am reichlichsten, und ihre Menge kann durch Zusatz von reinem, gefälltem, kohlensaurem Kalk zu dem Nährmedium noch gesteigert werden. Von Alkoholen bildet der Bacillus der Hauptsache nach *Butylalkohol* neben etwas Aethylalkohol, von Säuren grofse Mengen von (wahrscheinlich normaler) Buttersäure, neben Milchsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Propionsäure und Essigsäure. In einer Milchzuckerbouilloncultur wurden im Wesentlichen dieselben Producte nachgewiesen. Stärkehaltige Nährsalze und kohlensauren Kalk enthaltende Nährmedien wurden durch den Bacillus mittelst Invertirung zu Zucker verändert. Die Buttersäure wird aus Zucker gebildet, ohne dafs vorher Milchsäure entsteht. Die von dem Bacillus butyricus entwickelten Gase bestanden bei zwei Versuchen aus 36,79 Proc. resp. 47,27 Proc. Kohlensäure und

63,21 Proc. resp. 52,72 Proc. Wasserstoff, wozu bemerkt werden mufs, dafs in einer älteren Cultur der Gehalt an Kohlensäure sich vergröfsert, derjenige an Wasserstoff sich verringert hatte. Der hier beschriebene Mikroorganismus steht dem von Perdrix[1]) beschriebenen anaëroben, aus Wasser isolirten Bacillus butyricus in seinen Eigenschaften sehr nahe, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Fähigkeit, Gelatine zu verflüssigen, was der Butyricus von Perdrix nicht bietet.

L. Lederer[2]) wies in einer Notiz über *Buttersäure* und den *Bacillus subtilis* darauf hin, dafs das von Fitz[3]) beschriebene Verfahren zur Buttersäuregewinnung technisch gut verwerthbar sei. Zur Trennung von einer geringen Menge Isobuttersäure wird die nach der Fitz'schen Methode gewonnene Buttersäure am zweckmäfsigsten in das Bromid übergeführt, indem sich die Bromide der beiden Buttersäuren durch fractionirte Destillation leicht trennen lassen. Der die Stärke zu Buttersäure vergährende Bacillus subtilis wird nach dem Ersteren am besten derart erhalten, dafs Wiesenheu mit 1 bis $1^1/_2$ Liter Wasser zwei Stunden lang im Thermostaten auf 36° erwärmt wird. Danach wird das Heu herausgenommen und eine neue Portion davon weitere zwei Stunden mit dem Wasser auf 36° erwärmt. Die Flüssigkeit ist dann vom Heu abzugiefsen und auf das specifische Gewicht von 1,004 bis 1,006 zu verdünnen. Von diesem Aufgufs werden $^3/_4$ Liter nach Zusatz der nöthigen Mengen von Nährsalzen und kohlensaurem Kalk fünf Minuten lang bis zur beginnenden Dampfentwickelung über freier Flamme erhitzt, wodurch das Wachsthum der fremden Pilzarten verkümmert wird. Die so behandelte Nährflüssigkeit liefert brauchbares Material zur Stärkevergährung.

Weigmann[4]) berichtete über *Rahmsäuerung mit Bacterienreinculturen*. Die Gährung in der Rahmtonne ist hauptsächlich eine Milchsäuregährung, welche aber bei fehlerhaftem Betriebe vor anderen Gährungen zurücktritt. In diesem Falle müssen die schädlichen Bacterien entfernt oder die Milchsäurebacterien

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 252; in den JB. nicht übergegangen. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 252. — [3]) JB. f. 1878, 1019. — [4]) Chem. Centr. 1892 a, 898.

in ihrem Wachsthum so unterstützt werden, dafs sie die schädlichen Arten überwuchern und unterdrücken; das erstere kann durch Pasteurisiren des Rahmes ausgeführt werden, wodurch die sämmtlichen Bacterien absterben. Will man Süfsrahm*butter* herstellen, so müssen dem Rahm wieder Reinculturen von Milchsäurebacterien hinzugesetzt werden. Einfacher ist aber der zweite Weg, nämlich Hinzufügen eines mittelst Milchsäurereinculturen hergestellten Säureweckers. Die durch diese Mafsregeln leicht zu beseitigenden Uebelstände sind ölige, leicht ranzig werdende, sowie verderbende Butter mit bitterem und Geschmack nach Rüben. Das Pasteurisiren ist eine schwierige Operation, welche sich aber zur Herstellung von Exportbutter besonders eignet.

C. O. Jensen[1]) veröffentlichte *bacteriologische Untersuchungen über einige Mängel der Milch und Butter*, worin Er einige von Ihm aus Milch isolirte Bacterien beschrieb, unter anderen den *Bacillus foetidus lactis*, welcher durch Unreinlichkeit in die Milch gelangt und ihr einen ekelhaften Geruch wie Geschmack verleiht; ferner den *Mikrococcus V.*, welcher das Aussehen und die Reaction der Milch zwar nicht ändert, ihr aber ebenfalls einen unangenehmen Geschmack verleiht; dann die *Meris mopedia XIV.*, welche Milch schwach sauer macht und ihr einen alkoholischen Geruch nebst Geschmack giebt, sowie den *Bacillus XII*, welcher die Milch in eine klare Molke von saurer Reaction und bitterem Geschmack verwandelt. Der Obige schliefst hieraus, dafs die Ursache von Butterfehlern nicht in dem Futter zu suchen ist, sondern in dem Vorhandensein der hier beschriebenen und ähnlicher Bacterien liegt, da die auf 65° erwärmten (pasteurisirten) Rahmsorten in Folge der bei dieser Temperatur erfolgenden Abtödtung der vorhandenen Bacterien eine gute Butter liefern, selbst wenn die Milch vorher fehlerhaft war.

R. Kerry und S. Fränkel[2]) haben ihre Untersuchungen[3]) *über die Einwirkung der Bacillen des malignen Oedems auf Kohlenhydrate und Milchsäure* fortgesetzt, sowie die Einwirkung

[1]) Chem. Centr. 1892a, 448; 1892b, 75. — [2]) Daselbst 1892a, 219. — [3]) Daselbst 1890b, 629; JB. f. 1890, 2296 f.

der Bacillen des malignen Oedems auf das Kalksalz der inactiven Milchsäure studirt, um den Ursprung des von Ihm bei der Traubenzuckergährung gefundenen Alkohols festzustellen. Die Producte der Gährung der Milchsäure waren Propylalkohol, Ameisensäure und Buttersäure. Aethylalkohol konnte nicht nachgewiesen werden, vielleicht ist aber die Annahme möglich, dafs aus dem Propylalkohol im weiteren Verlaufe der Gährung Aethylalkohol würde gebildet sein. Milchzucker wurde durch die gleichen Bacillen nur langsam und träge vergohren, die Menge der hier entstehenden Producte war sehr gering und konnten nur Essigsäure und Gährungsmilchsäure nachgewiesen werden. Auch mit Rohrzucker verlief die Gährung sehr träge, die Producte waren hier Aethylalkohol, Ameisensäure, Buttersäure und Gährungsmilchsäure. Lösliche Stärke scheint direct, ohne dafs vorherige Saccharification eintritt, in Aethylalkohol, Ameisensäure und Gährungsmilchsäure zu zerfallen.

Delbrück[1]) wies nach, dafs der *Milchsäurepilz* mit der von ihm erzeugten Milchsäure *kein Hefefeind*, sondern eher *ein Hefefreund* ist. Seine Wirkung ist dieselbe wie die aller Säuren, indem in sauren Flüssigkeiten die Fäulnifspilze, welche die eigentlichen Hefefeinde sind, nicht aufkommen. Vor anderen Säuren hat die Milchsäure den Vorzug, dafs sie nur milde wirkt und dafs die Hefe grofse Mengen von ihr verträgt. Aufserdem stellt der Milchsäurepilz sofort seine Wirkung ein, wenn ein gewisses, für die Hefe aber noch zuträgliches Mafs von Säure gebildet ist. Während der Milchsäurepilz bei der Erzeugung von fäulnifspilzfreier Hefe aufserordentlich günstig wirkt, wirkt er bei der Vergährung concentrirter, mit Malz bereiteter Maischen schädlich, da er sowohl wie auch die von ihm entwickelte Säure die diastatische Kraft zerstört, wodurch es dann an der Nachwirkung der Diastase und somit an der Nachgährung fehlt. Ein sicheres Mittel aber zur Beseitigung des Milchsäurepilzes, wenn er seine Arbeit gethan hat, besteht in der Erhitzung des sauren Hefegutes nach beendetem Säuerungsprocefs auf 50 bis 60°. Dieses

[1]) Chem. Centr. 1892a, 636.

Erwärmen schwächt den Pilz so ab, dafs er nicht mehr zu weiterer Thätigkeit gelangt, sobald nun die Mutterhefe zugesetzt wird.

v. Freudenreich[1]) veröffentlichte *bacteriologische Untersuchungen über den Reifungsprocefs des Emmenthaler Käse.* Er isolirte aus demselben, als die am häufigsten bei der Reifung auftretenden Mikroben, drei von Ihm mit α, β und γ bezeichnete Bacillen, einen ovalen Coccus, zwei weitere, als *a* und *b* bezeichnete Mikrococcen und einen verflüssigenden Coccus. Mit Ausnahme des letzten erwiesen sich alle als Milchsäurebildner. Sterilisirte Milch wird von ihnen rasch zu compacten Massen coagulirt. Sie wachsen auf Agar und Fleischbrühe schlecht oder gar nicht, dagegen in Zuckerbouillon sehr gut. Die Versuche zeigten aber, dafs alle diese Mikroben für die Reifung des Emmenthaler Käses keine Bedeutung haben. Ueberhaupt scheinen die eigentlichen Milchsäurefermente, welche das Coagulum nicht peptonisiren, nicht die Hauptrolle bei der Reifung zu spielen. Durch sie wird aber die Lochung des Käses bewirkt, auch stehen sie möglicher Weise zu dem Aroma in Beziehung, und vielleicht begünstigen sie durch Bildung einer Kohlensäureatmosphäre das Auftreten anaërober Arten, denen dann der eigentliche Reifungsprocefs zufiele. Jedenfalls ist der Reifungsprocefs der Thätigkeit von Bacterien resp. Mikroorganismen zuzuschreiben, jedoch scheinen keine der gewöhnlich im Käse mittelst des Gelatineverfahrens häufiger gefundenen Spaltpilzarten im Stande zu sein, diese Reifung allein hervorzubringen.

F. Garros[2]) berichtete über ein *neues organisirtes Ferment des Kirschgummis.* Derselbe wies nach, dafs das *Arabin* der arabischen Gummiarten nicht, wie bisher angenommen wurde, identisch ist mit der organischen, von Ihm *Cerabin* genannten Substanz des löslichen Theiles des Kirschgummis, da einmal das Arabin mit Bleisubacetat eine Fällung giebt, welche das Cerabin nicht liefert, und da ferner das Arabin in wässeriger Lösung durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in eine unlösliche, sowie nur in Basen oder beim Kochen lösliche

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 228. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 7, 625.

Verbindung übergeführt wird, während das Cerabin beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure eine zuckerartige Verbindung giebt. Ebensowenig ist auch der unlösliche Theil des arabischen Gummis identisch mit dem *Cerasin*, dem unlöslichen Theile des Kirschgummis. Des Weiteren gelang es dem Genannten, in dem Cerasin ein stickstoffhaltiges, organisirtes Ferment nachzuweisen, welches die Verflüssigung des Cerasins hervorruft. Dieses Ferment verzweigt sich in der Jugend baumartig, im erwachsenen Zustande lösen sich die einzelnen Glieder, welche kleiner sind wie die der Bierhefe, los und zeigen sich unter dem Mikroskop isolirt oder zu Gruppen von zweien oder mehreren vereinigt. Mit Wasser übergossener Kirschgummi löst sich unter Zusatz dieses Fermentes schneller als sonst; die Lösung wird durch gleichzeitigen Zusatz von Ammoniumtartrat und Erwärmen auf 40 bis 45° noch beschleunigt. Ein Zusatz von 5 Proc. Salzsäure verhindert, ebenso wie auch Aufkochen der Lösung, die Wirkung des Fermentes. Dieses Ferment des Kirschgummis übt auf arabischen Gummi keine lösende Wirkung aus, dagegen löst es auch das Gummi des Pflaumenbaumes. Schliefslich wies Derselbe nach, dafs das Arabin ebensowenig mit dem *Pectin* [1]) identisch ist, da ersteres mit Eisensulfat eine in Kalilauge unlösliche, letzteres dagegen damit eine in derselben sehr leicht lösliche Fällung giebt, und, während das Arabin durch concentrirte Schwefelsäure unlöslich gemacht wird, das Pectin unter gleichen Bedingungen eine zuckerartige Verbindung liefert. Diese zuckerartige, von Garros *Pectinose* genannte Verbindung wird am besten derart erhalten, dafs man Rübenschalen eine Stunde lang mit 5 procentiger Salzsäure enthaltendem Wasser auf 80 bis 90° erwärmt, wodurch die Pectose sich in lösliches Pectin verwandelt. Durch weiteres Erhitzen dieser filtrirten sauren Pectinlösung wird das Pectin in Pectinose und weitere Pectinverbindungen umgewandelt, welche letztere nebst der Salzsäure mit Bleisubaceat ausgefällt werden. Die filtrirte, mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung enthält fast reine Pectinose.

In einer Abhandlung [2]) über das *Ferment des Opiums für*

[1]) JB. f. 1875, 825. — [2]) Chem. News 65, 134.

Raucher und die künstliche Vergährung des Opiums wurden die diesbezüglich von Calmette[1]) angestellten Versuche veröffentlicht. Das zum Rauchen bestimmte, von den übelriechenden und empyreumatischen Stoffen, welche es im rohen Zustande enthält, befreite Opium kann erst in den Handel gebracht werden, nachdem es einer mindestens 10 bis 12 Monate dauernden, freiwilligen Gährung unterworfen war, und ist es daher von grofsem praktischen Nutzen, eine Methode zu finden, um diese Gährung des Opiums auf künstlichem Wege hervorzubringen. Nachdem es Calmette nun gelungen war, in den besten Opiumsorten ausschliefslich das Vorhandensein von Aspergillus- und Mucorarten nachzuweisen, züchtete Er den *Aspergillus niger* in einer 1500 g Wasser, 70 g Kandiszucker, 4 g Weinsäure, 4 g Ammoniumnitrat, 0,6 g Ammoniumphosphat, 0,6 g Kaliumcarbonat, 0,4 g Magnesiumcarbonat, 0,25 g Ammoniumsulfat, 0,07 g Eisensulfat, 0,07 g Zinksulfat und 0,07 g Kaliumsilicat enthaltenden Nährflüssigkeit, wodurch es Ihm gelang, mit dem so gezüchteten Aspergillus niger die künstliche Gährung des Opiums in höchstens einem Monat zu vollenden. Innerhalb dieser Zeit hatten die Diastasen des Aspergillus die Glucose und das Dextrin, welches im Opium vorhanden ist, völlig zerstört, sowie das Tannin in Gallussäure umgewandelt, und besafs das der künstlichen Gährung unterworfene Opium völlig die gleichen Eigenschaften wie natürlich vergohrenes, altes Opium.

Kraus[2]) berichtete über die *Bacterien des rohen Genufsfleisches.* Er fand, dafs die einzelnen Genufsfleischgattungen zwar keine specifischen, jedoch, und zwar besonders bei heifser, trockener Jahreszeit, sehr zahlreiche Bacterienarten enthalten und dafs dagegen im Winter im Fleisch oft diejenigen Arten fehlen, welche im Sommer darin vorhanden sind. Bei durch Injection mit dem von faulendem Fleisch stammenden Fleischsaft getödteten Mäusen fand Derselbe in den Organen stets den gleichen Bacillus, welcher mit dem von Gärtner[3]) beschriebenen

---

[1]) Revue Scientifique 1892, Februar; Archives de Médecine Navale et Coloniale 1892, Februar. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 227. — [3]) Daselbst 1889a, 32; in den JB. nicht übergegangen.

Bacillus enteriditis identisch zu sein scheint. Verfasser hält die Annahme für berechtigt, dafs dieser Bacillus durch die Gegenwart von Saprophyten pathogen werden kann.

A. Overbeck[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Fettfarbstoffproduction bei Spaltpilzen.* Nachdem das Vorkommen von Lipochromen von Zopf[2]) bei Spaltpilzen nachgewiesen war, hat Ersterer in einem rothen, aus einem Gänsemagen isolirten Spaltpilz, dem *Mikrococcus rhodochrous*, und ferner in einem ebenfalls rothen, aus einem Wasser isolirten Spaltpilze, dem *Mikrococcus Erythromyxa* Liprochrome gefunden. Der Farbstoff liefs sich durch verschiedene Lösungsmittel, wie Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Chloroform extrahiren und blieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als rothgelbe, schmierige Masse zurück. Da sich Liprochrome von den Fetten durch Verseifung mit Natronlauge trennen lassen und Petroläther den betreffenden Farbstoff aus der mit Kochsalz abgeschiedenen Seife aufnimmt, so wurde dieses Verfahren auch hier eingeschlagen. Die Lösung des Farbstoffes in Petroläther zeigt ein dunkles Absorptionsband an beiden Seiten der Linie *F*. Hiernach deuten die spectroskopischen Eigenschaften darauf hin, dafs das Pigment mehr der rothen Reihe angehört und nicht der gelben, denn die gelben Liprochrome besitzen zwei Absorptionsbänder, von denen das eine bei *F*, das andere zwischen *F* und *G* liegt. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Spaltpilze scheiden sich blaue Krystalle ab. Der Farbstoff bildet sich ebenso gut im Dunkeln wie im Licht, und von diesem sind die rothen wie die blauen Strahlen von der gleichen Wirkung. Der Mikrococcus rhodochrous ist kein Säurebildner, er verflüssigt Gelatine nicht und peptonisirt auch nicht Eiweifs; er zeigt ein ziemlich grofses Sauerstoffbedürfnifs und entwickelt sich am besten bei Zimmertemperatur. Der Farbstoff des Mikrococcus Erythromyxa läfst sich in zwei Verbindungen, in eine in Petroläther lösliche und in eine wasserlösliche trennen. Der in Petroläther lösliche Farbstoff besitzt die gröfste Aehnlichkeit mit dem entsprechenden

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 393. — [2]) JB. f. 1889, 2094.

Farbstoff des Mikrococcus rhodochrous. Der in demselben unlösliche, wasserlösliche Farbstoff zeigt bläulichgrüne Fluorescenz, welche sich bei dem Fettfarbstoffe nicht findet, und kein Absorptionsband, sondern nur eine diffuse Endabsorption der blauen Hälfte des Spectrums. Der Mikrococcus Erythromyxa peptonisirt Gelatine nicht, sein Sauerstoffbedürfnifs ist ziemlich grofs.

R. J. Petri und A. Maafsen[1]) veröffentlichten *Beiträge zur Biologie der krankheitserregenden Bacterien, insbesondere über die Bildung von Schwefelwasserstoff durch dieselben unter vornehmlicher Berücksichtigung des Schweinerothlaufs.* Nach Ihren Versuchen erzeugen die Stäbchen des Schweinerothlaufs in Eiweifs, Pepton, unterschwefligsaures Natrium oder Schwefel enthaltenden Culturen reichlich Schwefelwasserstoff. Derselbe tritt gleich zu Anfang des Wachsthums der Bacterien auf, und ist seine Bildung zunächst auf die durch den Lebensprocefs der Bacterien bewirkte Wasserstoffentwickelung zurückzuführen. Der Wasserstoff hinwiederum wirkt in statu nascendi auf die schwefelhaltigen Verbindungen der Nährböden unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Der ganze Vorgang ist also eine Reductionserscheinung. Die Wasserstoffentwickelung ist entweder eine Folge der Spaltung hoch zusammengesetzter organischer Verbindungen oder diejenige eines Oxydationsprocesses gewisser Körper, unter denen die stickstofffreien Kohlenstoffverbindungen an erster Stelle zu nennen sind. Der Schwefelwasserstoff läfst sich oft schon durch die Spectralreaction im Blute der an Rothlauf gestorbenen Schweine nachweisen, und frisch aus der Leiche entnommene, mit Rothlaufbacterien durchsetzte Organstücke entwickeln unter geeigneten Bedingungen das genannte Gas. Aufser dem Schwefelwasserstoff gelang es aber nicht, noch andere Gifte in den Culturen der Rothlaufbacterien, sowie in dem Safte aus den Organen der an Rothlauf gestorbenen Thiere nachzuweisen. Tuberculöse Meerschweinchen gehen nach Injicirung gewisser Lösungen, so z. B. von steriler, 10procentiger Peptonbouillon, welche auf gesunde Thiere ohne

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 538; 1892b, 534; Biederm. Centr. 1892, 706.

jede Einwirkung ist, zu Grunde, und zeigen danach die Umgebungen der Tuberkelheerde starke Reactionserscheinungen. Ebenso gehen Kaninchen nach Injicirung von Natriumsulfantimoniat in ihr Blut zu Grunde, wonach das Spectrum desselben nunmehr den Schwefelmethämoglobinstreifen zeigt. Nächst den Rothlaufstäbchen und den anaëroben Arten rufen eine besonders kräftige Schwefelwasserstoffentwickelung hervor: die Bacterien der Mäusesepticämie, die Proteusarten, die Diphtheriebacillen, die Bacillen der Taubendiphtherie, des Rotzes, die Pfeiffer'schen Kapselbacillen, die ganze Gruppe der Vibrionen (Cholera, Finkler, Metschnikof), die Typhusbacillen, der Bacillus enteritidis Gärtner, ein von Petri aus Fleisch gezüchteter, für Mäuse pathogener Bacillus, das Bacterium coli commune und ein anderes diesem ähnliches Stäbchen aus Fäces, sowie endlich die Milzbrandbacillen. Eine etwas geringere Schwefelwasserstoffbildung zeigen die Hühnercholera, Frettchenseuche und die Schweineseuche. Aehnlich verhalten sich auch die pathogenen Coccen; einige, wie der Streptococcus conglomeratus Kurth bilden reichlich Schwefelwasserstoff. Um eine reichliche Bildung des Gases zu erzielen, ist es übrigens nur nöthig, für die betreffende Bacterienart einen ihr Wachsthum gut unterhaltenden und dabei gleichzeitig einen hinreichenden Gehalt an Stoffen mit locker gebundenem, Schwefel besitzenden Nährboden zu finden. Wie schon oben bemerkt, nehmen die Genannten für die Schwefelwasserstoffbildung, sowie auch für die von Bacterien ausgeführten Reductionen Wasserstoff im Entstehungszustande als Ursache an, da Sie Eiweifskörpern und Witte'schem Pepton einen Theil des Schwefels durch nascirenden Wasserstoff, besonders gut bei Gegenwart von Säure, entziehen und in Schwefelwasserstoff umwandeln konnten. Am besten geschah dies auch ferner bei Gegenwart leicht oxydirbarer, organischer Stoffe (Kohlenhydraten, Aldehyden); schon Ammoniumsulfat allein kann bereits durch Zink und verdünnte Salzsäure unter Schwefelwasserstoffbildung zersetzt werden. Hinsichtlich der Therapie und Prophylaxie der Bacterienkrankheiten halten die Obigen diese von Ihnen entdeckten Eigenschaften der Mikroorganismen für sehr wichtig.

R. Pfeiffer und M. Beck[1]) berichteten über *den Erreger der Influenza.* Nach Ihren Untersuchungen ist der Auswurf der Grippekranken, besonders das am Morgen expectorirte Bronchialsecret die Hauptfundquelle für die *Influenzabacillen.* Man streicht Flöckchen des grünlichgelben Sputums mit dem Platindraht unter möglichster Schonung der zelligen Elemente auf Deckgläschen, erhitzt die lufttrockenen Präparate mäfsig und färbt sie mit Carbolfuchsinlösung. Die Influenzabacillen, welche Stäbchen von sehr geringer Gröfse bilden, die häufig zu drei bis vier kettenförmig an einander gereiht liegen, erinnern in ihrem morphologischen Verhalten an die Bacillen der Mäusesepticämie, nur sind sie kürzer und schlanker als jene. Mit dem Fränkel'schen Diplococcus sind sie nicht zu verwechseln, da ihnen die Kapsel fehlt und sie der Gram'schen Doppelfärbung nicht zugänglich sind. Jene Stäbchen werden ausschliefslich bei Influenza gefunden. Der Influenzaprocefs spielt sich ganz local in dem Bronchialbaume ab; im Blute finden sich keine Influenzabacillen. Bei Züchtungsversuchen auf den gewönlichen Nährböden gelang es nur nach der ersten Aussaat Culturen zu erhalten. Da aber die Influenzabacillen zu ihrem Wachsthum gewisse, im Bronchialeiter oder auch im Blut vorhandene Stoffe nothwendig haben, so gelingt es durch Verreiben der Oberfläche von schräg erstarrter Nähragar mit Blut und Anwendung von Brütofentemperatur, Culturen zu erzeugen. Gegen das Eintrocknen sind die Influenzabacillen sehr empfindlich, bei 60° werden sie schon nach fünf Minuten getödtet, auch sterben sie in Chloroform schnell ab. Während die Influenza sich auf Affen und Kaninchen übertragen liefs, erwiesen sich andere Thiere gegen die Influenzabacillen immun.

Flocca[2]) berichtete über einen *im Speichel von Katzen und Hunden von Ihm gefundenen, dem Influenzabacillus ähnlichen Mikroorganismus,* welcher Kaninchen, subcutan injicirt, in 24 Stunden tödtet. Der Bacillus ähnelt in seiner Form dem der Kaninchensepticämie, ist aber nur ein halb Mal so grofs wie jener. Er ist bei oberflächlicher Beobachtung leicht mit einem Diplococcus

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 392; 1892b, 331. — [2]) Daselbst, 1892b, 75.

zu verwechseln, da er bei seinem geringen Längendurchmesser fast stets zu zweien erscheint. Auf Kartoffelculturen rundet er sich derart ab, dafs er ganz wie ein Coccus erscheint. Seine Färbung gelingt am besten mit Ziehl'scher und Ehrlich'scher Lösung. In seinem Verhalten auf Nährböden verhält er sich dem Influenzabacillus ähnlich.

Guinochet[1]) veröffentlichte einen *Beitrag zum Studium des Toxins der Diphtheriebacillen*, worin Er nachzuweisen suchte, dafs die Koch-Löffler'schen Diphtheriebacillen auch auf eiweifsfreien Nährmedien Stoffe erzeugen, welche auf Thiere dieselbe Wirkung ausüben, wie das Diphtheritistoxalbumin. Er züchtete die Diphtheriebacillen in Harn und der durch Chamberlandkerzen filtrirte Diphtherieharn brachte bei Meerschweinchen dieselbe Wirkung hervor, wie die filtrirte Diphtheriebouillon, nur tödtete diese letztere die Thiere etwas schneller. Das Diphtheritisgift ist danach weder ein Eiweifsstoff noch aus Eiweifsstoffen durch die Bacterien erzeugt, und es empfiehlt sich hiernach, die Bacteriengifte nicht zu den Fermenten oder Eiweifskörpern zu rechnen, sondern sie vorläufig nur als Toxine zu bezeichnen.

S. Dziergowski und L. v. Rekowski[2]) veröffentlichten Untersuchungen über *die Umwandlung von Nährstoffen durch die Diphtheriebacillen und über die chemische Zusammensetzung der Mikroben.* Als Versuchslösung verwendeten die Genannten eine Lösung von 20 g Pepton Chapoteaut, welches 51,9 Proc. in Alkohol lösliche Peptone enthält, auf 8 Liter Wasser, ohne irgend welchen weiteren Zusatz. Nach sechswöchentlichem Stehenlassen dieser mit Diphtheriebacillen inficirten Lösung im Brutschranke wurde sie durch Chamberlandkerzen filtrirt und destillirt. Im Destillat fanden sich weder flüchtige Säuren noch aromatische Oxysäuren, noch Indol, Skatol, Leucin, Tyrosin, Cadaverin, sondern nur eine Spur Milchsäure, deren Menge als Zinksalz 0,5762 g für 1 Liter Bouillon betrug. Von den Diphtheriebacillen werden die Albumosen des Peptons Chapoteaut

---

1) Chem. Centr. 1892b, 533; Compt. rend. 114, 1296. — 2) Chem. Centr. 1892b, 928.

nur wenig zersetzt, diese leben ausschliefslich von dem in Alkohol löslichen Pepton des Präparates, und bilden daraus stickstoff- und kohlenstoffärmere, sowie an Sauerstoff und Wasserstoff reichere Körper. Diese Art der Zersetzung ist vielleicht die Ursache der toxischen Wirkung der noch nicht durch den Lebensprocefs der Mikroben zersetzten Albumosen. Da die Giftigkeit der Culturen mit ihrem Alter wächst, nachher aber wieder abnimmt, so bedürfen die Diphtheribacillen wahrscheinlich nicht nur Stickstoff, sondern auch Kohlenhydrate zu ihrer Existenz, weshalb sie, da sie die letzteren nicht in der Bouillon Chapoteaut finden, die Albuminoide zersetzen, indem sie Ammoniak und dessen Derivate daraus abspalten, sowie die Albumosen giftig machen. Wahrscheinlich fällt die Giftigkeitsgrenze mit der gebildeten Ammoniakmenge zusammen, welche letztere wieder die giftigen Albumosen zersetzt. Die auf Traubenzucker haltigem Nährboden sich bildenden Bacterienproducte besitzen nur schwach toxische Kraft. Unter den in Alkohol löslichen Stoffen der Albumosen befindet sich auch eine stickstofffreie *Verbindung*, deren einfachste Zusammensetzung der Formel C_2H_6O entspricht. Beim Zusatz von Traubenzucker oder Dextrin resp. Glycerin und Fetten zu den Nährböden fanden sich im ersteren Falle Bernsteinsäure, Ameisensäure, Fleischmilchsäure unter den Producten, dagegen wurden Dextrin und die Fette nicht, das Glycerin nur sehr wenig angegriffen. Ihrer Zusammensetzung nach gleichen die *Diphtheriebacillen* sehr den Erythema nodosum Bacterien, da sie 51,62 Proc. Kohlenstoff, 8,07 Proc. Wasserstoff, 9,09 Proc. Stickstoff, 8 Proc. Asche, 27,20 Proc. Aether- und Alkoholextract, sowie 64,80 Proc. Cellulose und Albumin enthalten. Während die von Brieger und Fränkel[1]), Proskauer und Wassermann[2]) erhaltenen Diphtherietoxalbumine mit Ferrocyankalium und Essigsäure eine Färbung geben, thun dies die von den Obigen erhaltenen Verbindungen nicht, wahrscheinlich dadurch bedingt, dafs Erstere Peptonfleischbouillon, die Letzteren Pepton Chapoteaut verwendet hatten. Auf den gleichen Grund ist wohl auch zurückzuführen, dafs Dieselben in ihren Toxalbuminen 3 Proc. Kohlenstoff und 1 Proc. Schwefel

[1]) JB. f. 1890, 2342. — [2]) JB. f. 1891, 2370 f.

mehr gefunden haben als wie jene anderen Forscher. Im Allgemeinen sind Sie ferner der Ansicht, dafs die durch Alkohol gefällten Albumosen die Giftstoffe mechanisch mitgerissen haben.

R. Pfeiffer[1]) wies in einer Untersuchung über das *Choleragift* nach, dafs in jungen, aërob gezüchteten Choleraculturen ein specifischer Giftstoff enthalten ist, welcher aufserordentlich starke toxische Wirkungen hervorruft, und dafs dieses „primäre Choleragift“ mit den Bacterienleibern in sehr engem Zusammenhange steht, vielleicht auch einen integrirenden Bestandtheil derselben bildet. Ohne dafs dieser Giftstoff anscheinend verändert wird, können die Choleravibrionen durch Chloroform, Thymol und Trocknen abgetödtet werden. Derselbe wird aber durch absoluten Alkohol und concentrirte Lösungen der Neutralsalze, wie z. B. von neutralem schwefelsaurem Ammonium zersetzt; er hinterläfst dabei „secundäre Giftkörper“, welche eine ähnliche, physiologische Wirkung besitzen, aber erst in der 10- bis 20fachen Dosis den gleichen toxischen Effect hervorrufen, wie die primären Giftstoffe. Entgegen der Behauptung von Hüppe[2]) erhöht die anaërobe Züchtung der Cholerabacillen durchaus nicht ihre Giftigkeit; einige von Hüppe und Scholl beobachteten Giftwirkungen der auf frischen Eiern anaërob durch die Vibrionen producirten Stoffe beruhen wahrscheinlich auf Schwefelwasserstoffwirkungen. Auch die anderen Glieder der Vibrionenfamilien, der Vibrio Metschnikow, und der Finkler'sche Kommabacillus[3]) enthalten nahe verwandte Giftstoffe.

P. Friedrich[4]) veröffentlichte *vergleichende Untersuchungen über den Vibrio Cholerae asiaticae (Kommabacillus Koch) mit besonderer Berücksichtigung der diagnostischen Merkmale.* Nach längerem Wachsthum auf künstlichem Nährboden zeigt der Choleravibrio beträchtliche Abweichungen von seinem Formentypus, wie ihn die aus Choleradarm und Fäces isolirten Bacterien veranschaulichen. Sein Wachsthum auf 10procentiger Gelatine mufs als diagnostisch werthvollstes Erkennungszeichen gelten; sowohl die Charaktere der Stich- wie auch die der Plattenculturen er-

[1]) Chem. Centr. 1892a, 484. — [2]) Daselbst 1891a, 831. — [3]) Vgl. Poel, JB. f. 1886, 1880. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 860.

halten sich Jahre lang auf künstlichem Boden. Die Vermehrung und das Wachsthum auf Bouillon sind bei den verschiedenen Culturen nach Zeit des Eintrittes und nach Umfang verschieden. Die Bildung einer Kahmhaut unterliegt beträchtlichen, vielleicht aber nur zufälligen Schwankungen. Die Säurerothreaction (Indolreaction) erwies sich bei allen in Peptonwasser angesetzten Culturen verschiedenen Ursprungs als stets eintretendes Merkmal. Bouillonculturen sind für diese Reaction weniger geeignet. Die Pigmentbildung auf der Kartoffel ist diagnostisch nicht verwerthbar.

J. Ferran[1]) berichtete über eine *neue chemische Function des Kommabacillus der asiatischen Cholera*[2]). Er fand, dafs ebenso wie der Bacillus mastitidis (Guillebeau α), der Streptococcus mastitidis sporadiae, der Streptococcus scarlatinae, der Bacillus Gaffky und der Bacillus Schardingerii durch ihre Wirkung auf die Lactose die Gährung der Milch hervorrufen und sie in theils links-, theils rechtsdrehende Paramilchsäure umwandeln, so auch der Kommabacillus bei der Züchtung in lactosehaltiger, schwach alkalischer Bouillon oder Agar *Paramilchsäure* erzeugt. Eine Cultur des Kommabacillus in lactosehaltiger, schwach alkalischer Bouillon bei 30° zeigte nach fünf Tagen eine schwimmende, aus grofsen Kommabacillen bestehende Haut, und in dem Inneren dieser Bouillon waren ein oder zwei sehr kleine, lichtbrechende, sporenähnliche Granulationen zu beobachten. Schliefslich verschwand das Protoplasma des Bacilllus ganz und liefs die kleinen Granulationen frei zurück. Während der in eine kleine Menge alkalischer Bouillon ausgesäete Cholera-Kommabacillus mehr als drei Jahre sich lebend erhält, wird er in lactosehaltiger Bouillon durch die von ihm darin selbst erzeugte Säure rasch getödtet. Die Vegetation des Kommabacillus ist in lactosehaltiger Bouillon unvergleichlich stärker als in gewöhnlicher Nährbouillon, aber sie hört vollständig auf, sobald die Bouillon sauer wird, wodurch die Lebenskraft des Mikroben sofort vernichtet wird. Da der Kommabacillus der asiatischen Cholera und der Bacillus coli

[1]) Compt. rend. 115, 361. — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2506.

communis in ihren chemischen und pathogenen Functionen grofse Aehnlichkeit haben und wir in der Paramilchsäure bei den durch den Bacillus coli verursachten Diarrhöen ein vorzügliches Heilmittel besitzen, könnte diese Säure auch möglicher Weise sich bei den durch den Kommabacillus verursachten Diarrhöen wirksam erweisen. Es erscheint daher rationell, gegen die Cholera *Paramilchsäure* als Limonade anzuwenden und ihre Wirkung durch die anexosmotische Wirkung des Morphiums zu unterstützen, indem dieses vielleicht die Absorption der Toxine hindert und die Wirkung der Paramilchsäure durch Verhinderung ihrer schnellen Eliminirung verlängert.

L. Heim[1]) gründete einen *Nachweis der Choleravibrionen* auf die Erscheinung, dafs diese Mikroorganismen in flachen Nährmedien nach der Oberfläche streben und dort Häutchen bilden. Als Nährflüssigkeiten wurden 0,5 procentige Traubenzuckerlösungen mit 10 Proc. Pepton sicc. Witte, ferner eine Alkalescenz von 7 bis 8 ccm Normallauge besitzende Fleischextractlösungen, sowie schliefslich 20, 10 und 5,5 procentige Harnlösungen von gleichem Alkalescenzgrad verwendet. Alle Proben wurden mit Cholera geimpft und bei Bruttemperatur gehalten. Die Bouilloncultur allein hatte die regelrechte Choleraoberfläche, alle anderen Gläschen waren getrübt und zeigten eine mehr oder weniger reichliche, der Wahrnehmung des charakteristischen Häutchens ungünstige Schaumbildung. Dagegen gab mit Cholera inficirtes und mit dem gleichen Volum Fleischextractpeptonlösung versetztes Leitungswasser ($^1/_2$ Liter) beim Stehen im Brutschrank auch das Cholerahäutchen. Aus den Versuchen schliefst der Obige, dafs es nicht leicht ist, die Cholerabacterien, selbst wenn sie sehr zahlreich sind, im Wasser aufzufinden, da die so häufig und zahlreich vorkommenden, peptonisirenden Arten rasch die Oberhand gewinnen. Die directe Plattenaussaat mit $^1/_2$ bis 1 ccm Wasser gewährt am wenigsten Aussicht auf Erfolg. Derartige Untersuchungen sind daher stets mit gröfseren Wassermengen (0,25 bis 0,5 Liter oder mehr), denen gewisse Nährsubstanzen

[1]) Chem. Centr. 1892b, 725.

zugesetzt sind, anzustellen. Es empfiehlt sich ein Zusatz von 5 g Pepton gemischt mit 2,5 g Chlornatrium zu dem zu untersuchenden Wasser, auch kann nach Ihm hierfür die Indolreaction angewendet werden. Zur *Choleradiagnose* wird von der verdächtigen Ausleerung oder von dem Darminhalt ein Schleimflöckchen entnommen, in möglichst dünner Schicht auf einem Deckgläschen ausgebreitet, mit Fuchsinlösung gefärbt und mit Hülfe der Oelimmersion nach Vibrionen gesucht. Gleichzeitig wird ein zweites Schleimflöckchen auf ein anderes Deckglas gebracht, ein Tröpfchen Bouillon hinzugefügt und dasselbe nun im hängenden Tropfen beobachtet. Zwei weitere Partikelchen werden in einem Röhrchen mit Bouillon und in Gelatine vertheilt, sodann zur Plattencultur verwendet.

M. Kirchner[1]) veröffentlichte *bacteriologische Untersuchungen über Cholera nostras und Cholera asiatica*, in welcher Er das Plattenverfahren als das sicherste bei der Choleradiagnose bezeichnet. Ein Verfahren von Schotelius: reichliches Versetzen der Stuhlprobe mit Bouillon und 24 stündiges Stehenlassen im Brutschrank führte zu den charakteristischen Oberflächenhäuten. Auch sollte hierfür die Indolreaction stets mit angewendet werden. Ersterer isolirte aus dem Darminhalte von an Cholera nostras Erkrankten neben anderen Bacterien einen grofsen Kettencoccus, sowie eine sehr lange und zierliche Spirille. Die letztere fand sich in einem Falle sehr reichlich und stellenweise zu Bündeln zusammengeballt vor. Bei allen Kranken wurde ein von Finkler und Prior erhaltener Vibrio nicht gefunden, aber regelmäfsig der Bacillus coli communis neben anderen Saprophyten. Nach Ansicht von Kirchner erscheinen die Schutzimpfungen gegen Cholera noch aussichtslos. Die Bacillen müssen dort angegriffen werden, wo sie sich befinden, nämlich im Darm selbst, und zu diesem Zweck empfiehlt Derselbe Eingiefsungen von *Chloroform*wasser in den Darm, da dieses ein starkes Desinficiens für die Cholerabacillen ist. Auch Lösungen von *Wasserstoffsuperoxyd* sind zu empfehlen, indem eine 1,5 procentige Lösung desselben Bouillonculturen von Cholerabacillen sofort sterilisirt.

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 1075.

H. Scholl[1]) veröffentlichte Untersuchungen über *giftige Eiweifskörper bei Cholera asiatica und einigen Fäulnifsprocessen.* In der Absicht, die Choleratoxine auf gemeinem Eiweifs unter Innehaltung der Anaërobiose zu gewinnen, impfte Er Hühnereier mit Cholerabacillen, liefs dieselben sich darin unter Luftabschlufs entwickeln und konnte constatiren, dafs sich dabei Ptomaïne nur spurenweise bilden. Zur Isolirung der Toxalbumine wurden die Choleraeier mit Alkohol gefällt; der dabei entstehende Niederschlag löste sich aber nur theilweise in Wasser und diese wässerige Lösung wirkte auf Thiere toxisch. Zur weiteren Reinigung wurde die Lösung mit Aether-Alkohol (1:1) gefällt und es zeigte sich, dafs durch Ansäuern bei der Fällung der gebildete Niederschlag in Wasser unlöslich und zugleich ungiftig wird. Auch wurde die giftige Substanz durch eine Temperatur von 40 bis 50° zerstört. Dieses Verhalten des bei der Anaërobiose gebildeten Toxins der Cholerabacterien ist ganz analog demjenigen der anaërob gezüchteten Bacterien selbst, welche innerhalb 24 Stunden bei 40 bis 50° vernichtet werden. Seinem chemischen Verhalten nach gehört das Toxin in die Gruppe der Peptone; sein physiologisches Verhalten schliefst seine Zugehörigkeit zur Gruppe der Enzyme aus. Solches *Choleratoxopepton* aus einem Hühnerei genügt, um 10 Meerschweinchen in 10 Minuten zu tödten. Der ursprünglich in Wasser unlösliche Niederschlag besitzt auch sehr giftige Eigenschaften, er löst sich in 0,5 procentiger Kalilauge und in 7 procentiger Chlornatriumlösung, und gehört dieses Toxin in die Gruppe der Globuline. In gewöhnlicher Peptonbouillon wird von dem Toxopepton sehr viel weniger erzeugt, letzteres *Choleratoxoglobulin* dagegen konnte Scholl in Bouillonculturen nicht nachweisen, und Er schliefst daraus, dafs dasselbe als ein von dem zufällig gewählten Nährboden abhängiges Product und nicht als ein specifisches Spaltungsproduct der Cholerabacillen anzusehen ist. Bei Luftzutritt bilden die Cholerabacillen aus dem Nährmaterial wieder andere Toxine als bei der Anaërobiose. Die hierbei entstehenden Substanzen sind weniger

[1]) Chem. Centr. 1892b, 795.

giftig, als die bei der Anaërobiose erzeugten und halten auch, ohne ihre Wirkung zu verlieren, ein Erhitzen auf 100° aus. Auch diese Körper sind Peptone. Dadurch, dafs mit Cholerabacillen geimpfte und in aërobem Zustande gehaltene Eier bis zum fünften Tage ein Ansteigen der toxischen Wirkung, von da an aber wieder eine Abnahme derselben zeigten, schlofs Derselbe, dafs durch den Sauerstoff der Luft das Choleratoxopepton zerstört wird. Bei der Impfung von Eiern mit Fäulnifsgemengen bilden sich ebenfalls Toxopeptone und dasselbe geschieht auch beim Faulen des Fleisches. Die Brieger'schen Ptomaïne [1]) hält der Obige für secundäre Producte (Laboratoriumsproducte), welche mit den eigentlichen Giftwirkungen nichts zu thun haben. Wie bei der Cholera asiatica handelt es sich auch bei der Cholera nostras um Toxalbumine, denn es gelang dem Letzteren, aus dem Darminhalte eines an Cholera nostras verstorbenen Kindes einen toxischen Eiweifsstoff zu extrahiren.

C. Fränkel [2]) berichtete über den *Nachweis der Cholerabacterien im Flufswasser.* Er wies darauf hin, dafs es bei der aufserordentlich geringen Menge von Wasser, welche bei der bacteriologischen Untersuchung zur Verwendung kommt, und besonders im Hinblick auf die stets im Oberflächenwasser sehr zahlreich vorhandenen saprophytischen Mikroorganismen, aufserordentlich schwierig sei, die Cholerabacterien im Wasser nachzuweisen. Nachdem in Duisburg das Auftreten der Cholera constatirt war, gelang Ihm der Nachweis der Cholerabacillen im Wasser des Duisburger Zollhafens. Das Abimpfen der verdächtigen Colonien von den mit dem Wasser hergestellten Gelatineplatten war schwierig, weil dieselben mit sehr viel Colonien anderer Saprophyten bedeckt waren. Eine verdächtige Colonie von der Platte in einen Tropfen Bouillon überimpft und in den Brutschrank gestellt, zeigte bei der mikroskopischen Besichtigung die Saprophyten des Wassers als unbewegliche Bacterien auf die Mitte des hängenden Tropfens beschränkt, während zweifellose Cholerabacterien sich in den Randpartien in grofser Menge

---

[1]) JB. f. 1883, 1359 f.; f. 1886, 1756 f. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 1074.

vorfanden. Dieselben konnten dann von diesen Randpartien als Reincultur gezüchtet werden. Der Obige glaubt durch weitere Beobachtungen constatirt zu haben, dafs das Wachsen der Cholerakeime an der Oberfläche der Bouillon und ihre Reaction auf Indol von den Bacterien erst allmählich während ihres Aufenthaltes auf den künstlichen Nährböden erworben werden. Beide Eigenschaften können als der Ausdruck dafür aufgefafst werden, dafs die Mikroorganismen sich in ihrem Charakter mehr dem der reducirenden Fäulnifsbacterien zu nähern beginnen. Schliefslich wies Derselbe auf die grofse Lebensfähigkeit der Cholerabacillen sowohl in stagnirendem Wasser als auch in bereits in Fäulnifs übergegangenen Choleradarm hin.

Das Kaiserliche Gesundheitsamt[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über das *Verhalten der Cholerabacillen auf frischen Früchten und einigen Genufs- und Nahrungsmitteln*, deren hauptsächlichsten Resultate in folgenden Tabellen zusammengestellt sind:

(Siehe die Tabellen auf folgender Seite.)

Ferner waren die Cholerabacillen abgestorben: in verschiedenen *Bier*sorten nach 3 Stunden, in Weifs*wein* nach 5, in Rothwein nach 15, in *Apfelwein* nach 20 Minuten, in gekochtem und erkaltetem *Kaffee* (6 Proc. Aufgufs) nach 2, desgleichen mit Zusatz von Roggen und Cichorien nach 5, in nicht sterilisirter Milch nach 24 Stunden. Dagegen hielten sich die Cholerabacillen in *Milch*, welche 1 Stunde gekocht war, 9 Tage, in chinesischem *Thee* (1 Proc. Aufgufs) 8 Tage, desgleichen bei 2 bis 4 Proc. Aufgufs 2 Stunden und in *Cacao* bei 1 und 2 Proc. Aufgufs 7 Tage lang. An *Cigarren*, welche am angefeuchteten Munde inficirt waren, wurden nach 4 Stunden Cholerabacillen nachgewiesen, nach 7 Stunden waren sie abgetödtet. Im gut getrockneten Rollen*tabak* fand die Abtödtung nach 1 Stunde, im Schnupftabak nach 1 Tage statt. Auf *Zucker*-, *Mandel*- und *Chokoladen*confect waren die Cholerabacillen nach 24 Stunden, auf Bisquitconfect nach 24 Stunden bis 4 Tagen abgestorben. Auf *Fischen* verhielten sich ferner diese Bacillen derart, dafs sie

[1]) Chem. Centr. 1892b, 925.

Auf dem Fleische der Früchte	Säuregehalt in Procenten Aepfelsäure	Die Cholerabacillen starben ab	
		bei Zimmertemperatur in	bei 37° in
Süfse Herzkirschen . .	0,38	3 bis 7 Tagen	6 Stunden
Saure Kirschen . . .	0,67	3 Stunden	3 Stunden
Erdbeeren	1,20	1 Tag	1 Tag
Weifse Johannisbeeren	2,48	1 Stunde	1 Stunde
Rothe Johannisbeeren	2,65	1 Stunde	1 Stunde
Himbeeren	1,38	1 Stunde	1 Stunde
Stachelbeeren	1,89	24 Stunden	24 Stunden
Italienische Pfirsiche .	0,89	5 Stunden	5 Stunden
Reineclauden	1,03	24 Stunden	20 Stunden
Aprikosen	1,40	20 Stunden	20 Stunden
Birnen I	0,13	4 Tagen	2 Tagen
„ II	0,32	2 Tagen	5 Stunden
„ III	0,31	5 Tagen	4 Tagen
„ IV	0,25	5 Tagen	4 Tagen
Pflaumen	1,24—1,29	6 St. bis 4 Tagen	6 St. bis 2 Tagen
Sehr grofse Pflaumen .	0,86	6 Stunden	6 Stunden
Heidelbeeren	0,24	3 Stunden	3 Stunden
Preifselbeeren	2,33	2 Stunden	2 Stunden
Aepfel	0,83	6 Stunden	6 Stunden
Gurke I	sehr schwach sauer	5 Tagen	4 Tagen
„ II		7 Tagen	4 Tagen
„ III		7 Tagen	3 Tagen

Verhalten der Cholerabacillen

auf der Oberfläche der Früchte im feuchten und ausgetrockneten Zustande		auf der Oberfläche im directen Sonnenlichte (48,7°)	
Kirschen	2 Stunden	5 Tage	1 Tag
Stachelbeeren	—	—	1 Tag
Aprikosen	5 Stunden	1 Tag	1 Tag
Pfirsiche	—	2 Tage	2 Tage
Grofse Pflaumen . . .	2 Stunden	1 Tag	1 Tag
Weifse Johannisbeeren	1½ „	7 Tage	1 Tag
Rothe Johannisbeeren	5 „	5 Tage	—
Gurken	—	6 Tage	—

auf frischen Flundern, Schellfisch und Karpfen nach 2 Tagen, auf Salz- und Räucherhering nach 24 Stunden abgestorben waren.

Th. Weyl[1]) veröffentlichte Versuche über die *Uebertragung von Cholera durch Bier*, nach welchen Er zu dem Resultat gelangte, dafs es wenig wahrscheinlich sei, dafs die Cholera sich durch Bier übertragen lasse, wenn die *Kommabacillen* längere Zeit mit dem Biere in Berührung waren. Nach 24 stündigem Verweilen darin sind sie sicher abgestorben. Die saure Reaction des Bieres ist der haupsächlichste Grund für das schnelle Absterben der Kommabacillen darin. Da dieselben aber auch im alkalischen Biere nach einiger Zeit abgetödtet werden, müssen darin noch andere Cholera tödtende Stoffe enthalten sein und könnten dieselben vielleicht aus dem Hopfen stammen.

A. Pick[2]) veröffentlichte eine Untersuchung über den *Einflufs des Weines auf die Entwickelung der Typhus- und Cholerabacillen*, nach welcher in Zeiten einer Typhus- und Choleraepidemie es räthlich erscheint, das Trinkwasser mit dem gleichen Volum Wein zu versetzen. In einem solchen Gemisch von Wein und Wasser fand Derselbe nach 24 Stunden keine Typhuskeime mehr, und die Choleravibrionen dürften schon nach ein viertel- bis ein halbstündigem Stehen zu Grunde gehen.

J. Weyland[3]) veröffentlichte eine *Untersuchung zur Unterscheidung der Typhusbacillen von typhusähnlichen Bacillen.* Er stellte vergleichende Versuche über die Lebensfähigkeit der Wasserbacterien und der wirklichen Typhusbacillen im Münchener Leitungswasser an, die ergaben, dafs sie wesentlich von Temperaturverhältnissen, von den im Wasser schon vorhandenen Bacterien und auch wohl von noch unbekannten Factoren beeinflufst wird und dadurch keine Kriterien zur Differenzirung dieser Bacterien bietet. Dagegen fand Er, dafs die typhusähnlichen Bacillen eine nahezu fünf Mal gröfsere Kohlensäuremenge entwickeln als wie die Typhusbacillen, dafs aber bei den Wasserbacterien hinwiederum schon am siebenten Tage ein Rückgang in der Kohlensäureproduction stattfindet, während bei den Typhusbacillen ein solcher erst am elften Tage eintritt. Neben den sonstigen Differenzirungsverfahren (Wachsthumseigenthümlichkeiten auf Kartoffeln, Kar-

[1]) Chem. Centr. 1892b, 794. — [2]) Daselbst, S. 725. — [3]) Daselbst, S. 330.

toffelgelatine etc., Eigenbewegung, negative Indolreaction) hält Derselbe hiernach auch die Kohlensäurebestimmung für nöthig, um Typhusbacillen zu diagnosticiren.

Th. Smith[1]) berichtete über die *Unterscheidung von Typhus- und Kolonbacillen.* Wie Er früher[2]) nachgewiesen, vergähren die Kolonbacillen Traubenzucker unter Gasentwickelung, während die Typhusbacillen dabei keine Gase bilden. Die Untersuchung wird am besten in den (l. c.) beschriebenen, mit sodahaltiger Peptonbouillon und 2 Proc. Traubenzucker beschickten Gährungskolben vorgenommen. Saccharose und Lactose einschliefsende Bouillon verhält sich etwas anders wie die Traubenzucker enthaltende. Typhusbacillen entwickeln auch hier keine Gase, Kolonbacillen in Lactosebouillon mehr als in Saccharosebouillon. Das Bacterium coli erzeugt in Glycose- und Lactosebouillon stark saure Reaction, während Saccharosebouillon durch denselben nur vorübergehend saure Reaction erhält. Bei den Typhusbacillen ist in der Glycose- und Lactoseflüssigkeit die Reaction anfangs ziemlich stark sauer, in der Saccharoseflüssigkeit ist sie zuerst schwach sauer, wird dann aber bald alkalisch. Die bei der Reaction sich bildenden chemischen Producte sind noch nicht untersucht. Durch fortgesetzte Cultur läfst sich die Gasbildung wohl abschwächen, aber nicht völlig aufheben.

A. L. Klotz[3]) berichtete über *Nachweis und Reincultur von Typhusbacillen im Brunnenwasser.* Er konnte mit Hülfe des von Shimer[4]) angegebenen *Apparates* Typhusbacillen in einem Brunnenwasser, von welchem sechs vom Typhus befallene Personen getrunken hatten, direct auf dem Objectglase nachweisen. Die Züchtung der Reinculturen gelang erst, als dieselben nach einer Methode von Chantemesse und Widal mit einigen Tropfen 5 procentiger Carbolsäure versetzt wurden. Verfasser empfiehlt diese Methode der Reinculturen überall, wo saprophytische Organismen zugegen sind. Um sichere Resultate zu erhalten, ist es zweckmäfsig, mehrere Culturen mit wechselnden Mengen Carbolsäure zu versetzen.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 634. — [2]) JB. f. 1890, 2319 f. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 533. — [4]) Daselbst, S. 543.

E. Pastor[1]) veröffentlichte eine *Methode zur Gewinnung von Reinculturen der Tuberkelbacillen aus dem Sputum.* Das unter bacteriologischen Vorsichtsmaſsregeln aufgefangene bacillenreiche Sputum wird nach derselben mit Nährgelatine vermischt und diese zu Platten ausgegossen. Nach drei bis vier Tagen sucht man die zwischen den zur Entwickelung gelangten Colonien klar gebliebenen Stellen der Gelatine heraus, schneidet sie mit einem ausgeglühten Messer aus und bringt sie auf schräg erstarrtes Blutserum. Natürlich müssen verschiedene solcher Serumculturen angelegt werden. Durch Aufbewahrung derselben bei 37,5° kann man dann aus denselben Reinculturen von Tuberkelbacillen erzielen.

P. Kaufmann[2]) berichtete über ein *einfaches Verfahren zum Nachweis von Tuberkelbacillen im Auswurf.* Das auf dem Deckglas fixirte Präparat wird mit heiſser *Carbolfuchsin*lösung gefärbt und dann ca. drei Minuten lang in siedendem Wasser hin und her geschwenkt. Hierdurch verlieren die meisten Bacterien mit Ausnahme der Tuberkelbacillen ihre Farbe, und man kann sofort das Präparat mikroskopisch untersuchen. Die Tuberkelbacillen erscheinen dabei dunkelroth auf grauweiſslichem Grunde. Die Schicht auf dem Deckglase muſs möglichst dünn sein und die Behandlung mit siedendem Wasser darf nur so lange geschehen, bis auf dem Deckglase gerade noch ein schwacher, rosiger Schimmer bleibt. Bei tuberkulösem Gewebe ist diese Methode nicht anwendbar; dagegen kann sie auch zum Nachweise von Leprabacillen verwendet werden.

Forster[3]) untersuchte die *Einwirkung von hohen Temperaturen auf Tuberkelbacillen*, um festzustellen, ob diese Bacillen in Flüssigkeiten, wie z. B. Milch, durch Erhitzen abgetödtet werden oder nicht. Er fand, daſs in einer Flüssigkeit vertheiltes tuberculöses Material durch ein- und mehrstündige Einwirkung von 60° resp. durch sechsstündige Einwirkung von 55° seine Virulenz einbüſst, jedoch seine Infectionsfähigkeit behält, wenn es

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 537. — [2]) Daselbst 1892b, 619. — [3]) Daselbst, S. 926.

nur 45 Minuten auf 60° resp. drei Stunden lang auf 55° erwärmt wird. Bei 50° können Tuberkelbacillen mindestens 12 Stunden, ohne ihre Lebensfähigkeit zu verlieren, erhalten werden. Höhere Temperaturen wie 60° (70 bis 95°) tödten die Tuberkelbacillen schon nach sehr kurzer Zeit (10 Minuten) ab. Eine ganz kurz dauernde Einwirkung von hohen Temperaturen, wie sie beim Pasteurisiren der Milch zu Industriezwecken meist stattfindet, vernichtet das Leben und die Virulenz der Tuberkelbacillen erst bei den dem Siedepunkte des Wassers naheliegenden Temperaturen. Eine aus dem tuberkulös veränderten Euter einer perlsüchtigen Kuh entnommene Milch verlor schon durch ein einminutenlanges Erhitzen auf 98° ihre Virulenz, aber nicht durch ein gleich langes Erhitzen auf 80°.

B. A. v. Ketel[1]) verfährt zum *Nachweis von Tuberkelbacillen auf Gegenständen jeder Art* in der Weise, dafs in einem weitmündigen Fläschchen von etwa 100 ccm Inhalt 10 ccm Wasser und 6 ccm flüssige *Carbolsäure* gemischt, zu dieser Mischung 10 bis 15 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gefügt und das mit einem Kautschukstopfen verschlossene Fläschchen stark geschüttelt wird. Bei Milch oder bei sehr dünnflüssigem Sputum werden direct 15 ccm mit 6 ccm Carbolsäure, ohne Verdünnung durch Wasser, geschüttelt. Ist die Flüssigkeit milchartig geworden, so fügt man Wasser hinzu und schüttelt nochmals. Man läfst dann in einem Spitzglase absitzen, nimmt nach 12 bis 14 Stunden mit einem engen Glasrohr von dem Sediment eine Probe heraus, breitet sie auf dem Deckglase aus, trocknet sie, spült sie in Aether oder Chloroform und Alkohol und färbt sie nach einer Methode von Ziehl-Neelsen. Es ist bemerkenswerth, dafs die Tuberkelbacillen nach der vorausgegangenen Behandlung mit Carbolsäure sich auch beim Erwärmen in wässeriger Lösung nach wenigen Minuten färben und dafs diese Färbung dem Auswaschen mit Säuren widersteht.

Lortet und Desseignes[2]) berichteten über die *Uebertragbarkeit der Tuberkelbacillen durch Regenwürmer.* Sie fanden, dafs

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 795. — [2]) Compt. rend. 114, 186.

die Tuberkelbacillen sich Monate lang in den Körpern von Regenwürmern vollständig lebendig und in ihren giftigen Eigenschaften unverändert erhalten können. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dafs jene Würmer auch die Tuberkelbacillen aus der Tiefe des Bodens mit an die Oberfläche bringen und so unter gewissen Umständen zu der Aussaat dieser schädlichen Bacterien mit beitragen können. Es liegt hier der erste Fall des experimentellen Nachweises der leichten Inficirung eines zur grofsen Classe der Invertebraten gehörigen Thieres mit Tuberkelbacillen vor.

S. Iwanow[1]) berichtete über die *Bildung flüchtiger Säuren in den Culturen der Milzbrandbacillen.* Diese Mikroorganismen wurden theils in abgerahmte, sterilisirte Milch, theils in Peptonlösung ausgesäet, bei 33 bis 35° zur Entwickelung gebracht und schliefslich die gebildeten Säuren, nachdem sie in Freiheit gesetzt, durch fractionirte Destillation der Culturflüssigkeit und Sättigung der Destillate mit Kalkwasser bestimmt. Auf diese Weise wurde die Bildung von *Ameisensäure*, Essigsäure und *Capronsäure* stets nachgewiesen. Junge Culturen enthielten stets Ameisensäure, ältere auch *Essigsäure.* Die Bildung der Ameisensäure entspricht wahrscheinlich einer vollkommenen Hydratation und beruht auf einer besseren Lebensthätigkeit der Bacillen in den ersten Tagen ihrer Entwickelung; dagegen bildet sich Essigsäure, wenn die Mikroben in ihrem Culturmedium nur noch kümmerlich das Leben fristen.

C. Gessard[2]) veröffentlichte eine Untersuchung über *die Functionen und Rassen des Bacillus cyanogenus*, *des Mikroben der blauen Milch*, nach welcher dieser letztere Bacillus hinsichtlich der Farbstoffbildung grofse Aehnlichkeit mit dem Bacillus Pyocyaneus besitzt. Das Blauwerden der Milch zeigt sich auf verschiedene Weise, z. B. in Form von blauen Rändern oder auch von blauen Flecken auf der dabei sauer reagirenden Milch. Durch Alkalien wird der Farbstoff roth, durch Säuren wieder blau gefärbt. In Bouillon und besser noch bei Gegenwart von Eiereiweifs erzeugt der Bacillus cyanogenus zunächst einen

[1]) Chem. Centr. 1892a, 756. — [2]) Daselbst, S. 635.

grünen fluorescirenden Farbstoff, welcher auf Zusatz von Essigsäure in einen bläulichen Farbenton übergeht. Dies ist der gewöhnlich in der Milch auftretende, in Chloroform nicht lösliche blaue Farbstoff des *Bacillus cyanogenus.* Es giebt aber drei Rassen von Bacillen, von welchen die eine nur den blauen, die zweite nur den fluorescirenden grünen und die dritte gar keinen Farbstoff erzeugt. Auf Zusatz von 2 Proc. Glucose zu dem Nährsubstrat erscheint der blaue Farbstoff besonders schön. Er bildet nämlich aus letzterer eine Säure, und die Muttersubstanz des Blaues ist die Milchsäure, denn eine Glucose und Ammoniumlactat enthaltende Nährlösung giebt den Farbstoff, während er beim Ersatz des Lactates durch ein anderes Salz sich nicht bildet. Nur durch *Bernsteinsäure* kann die Milchsäure ersetzt werden. Durch die Milchsäuregährung allein besitzt die Milch die Eigenschaft, den blauen Farbstoff zu bilden. Wird der Milch nur Natriumlactat hinzugesetzt, so entsteht nur ein grüner Farbstoff, dagegen tritt beim Zusatz von Glucose, wodurch saure Gährung vor sich geht, Bläuung ein. Bei Bouillon, in welcher bereits normale Milchsäure vorhanden ist, genügt schon Zusatz von Traubenzucker zur Bläuung.

R. Schwarz[1]) berichtete über das *Verhalten des Tetanus virus im Wasser.* Nach Seinen Untersuchungen finden die Tetanusbacillen in jedem Wasser die Bedingungen zu ihrer Erhaltung. Sie behalten in sterilisirtem Wasser ihre Virulenz, dagegen macht sich in einem nicht sterilisirtem anfangs, wahrscheinlich unter dem Einflusse der üppig wuchernden Wasserbacterien, eine gewisse Abschwächung bemerkbar. Sobald aber die rasche Vermehrung der letzteren ihr Ende erreicht hat, erlangen die Tetanusbacillen auch ihre ursprüngliche Virulenz wieder. Während diese Bacillen im sterilisirten Meerwasser keinerlei Abschwächung erfahren, verlieren sie in nicht sterilisirtem schnell ihre Wirksamkeit, ohne sie später wieder zu bekommen. Durch günstige Ernährungs- und Temperaturbedingungen erlangt ein noch so stark abgeschwächtes Tetanusgift stets seine

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 227.

volle Virulenz wieder. Das Wasser kann hiernach also als Vermittler der tetanischen Infection dienen.

Behring[1]) veröffentlichte einige *Untersuchungsergebnisse über den Streptococcus longus.* Nachdem Lingelsheim[2]) gefunden, dafs sich die Streptococcen ihrem Wachsthum nach in Bouillon in Streptococcus brevis und longus gruppiren lassen, wies Ersterer nach, dafs die Gruppe des Streptococcus longus je nach dem Verhalten in frischen Bouillonculturen sich wieder in mehrere Unterarten trennen läfst, nämlich in Bouillon trübende und in Bouillon nicht trübende. Die Bouillon trübenden Streptococcen finden sich namentlich beim Erysipel, bei manchen Anginen und Phlegmonen. Jene, die Bouillon nicht trübenden, zerfallen wieder in 1. solche, welche einen schleimigen, weichen Bodensatz bilden (bei manchen Phlegmonen, Pneumonien, puërperalen Affectionen, Krankheiten der serösen Häute); 2. solche, welche Schüppchen oder Bröckchen bilden (bei Scharlach, schweren Pyämien); 3. Streptococcen, welche sich zu grofsen Convoluten zusammenballen und die Neigung haben, an der Glaswand zu haften (bis jetzt nur bei Pferdepneumonie). Je mehr die Streptococcen die Neigung zeigen, sich zusammenzuballen, um so mehr virulent sind sie für weifse Mäuse. Ein Thier, welches gegen denjenigen Streptococcen immun geworden ist, der für dasselbe am meisten virulent ist, hat dadurch auch gegen alle anderen Streptococcen Immunität erlangt.

M. v. Schneider[3]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Mischculturen von Streptococcen und Diphtheriebacillen.* Er züchtete Mischculturen von Koch-Löffler'schen Diphtheriebacillen und Streptococcen auf den gleichen Nährböden mit einem Zusatz von 3 bis 5 Proc. Traubenzucker und 2 Proc. Calciumcarbonat, wobei Er fand, dafs die Menge des zersetzten Zuckers in den Reinculturen und in den Mischculturen von Diphtheritis mit Erysipelcoccen oder Pyogenes beinahe die gleiche war. Vermittelst der Jodoformreaction liefsen sich in allen Culturen Spuren von Alkohol

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 722. — [2]) Daselbst 1891b, 256. — [3]) Daselbst 1892b, 724.

nachweisen. Die Natur der entstandenen flüchtigen Säuren konnte wegen ihrer geringen Menge nicht bestimmt werden. Die Menge der Milchsäure blieb bei den Mischculturen der Diphtheriebacillen beinahe die gleiche. Das aus Mischculturen derselben mit Streptococcen gewonnene milchsaure Zink war das Salz der *Fleischmilchsäure*, da es mit 2 Mol. Wasser krystallisirte und das polarisirte Licht nach links drehte. Dagegen wurde aus den Culturen des Milzbrandes und der pyogenen Streptococcen, sowie aus den Reinculturen der letzteren allein die optisch inactive *Milchsäure* gewonnen. Die Diphtheriebacillen erzeugen mit pyogenen oder *Erysipelcoccen* entweder die optisch inactive Milchsäure gar nicht, oder, wenn diese Säure entsteht, zerfällt sie in Rechts- und Links-Milchsäure, wobei die erstere von den Diphtheriebacillen consumirt wird, so dafs nur die Fleischmilchsäure übrig bleibt. Zur Gewinnung der Toxalbumosen wurden die Culturen durch Pasteur-Chamberlandfilter filtrirt, concentrirt und die Albumosen aus dem Rückstand mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag war viel giftiger als der aus Reinculturen von Diphtheribacillen erhaltene, und ist dies in noch bedeutenderem Mafse bei dem aus den Coccen hergestellten Niederschlag der Fall, denn während Dosen von 0,5 g bei Thieren nur vorübergehende Intoxicationserscheinungen bewirkten, tödteten 0,4 g des Niederschlages aus Mischculturen ein $2^1/_2$ kg schweres Kaninchen in zwei Stunden.

A. C. Abbot[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Sublimat als Desinficiens für den Staphylococcus pyogenes aureus.* Der sich zwischen dem Sublimat und dem Protoplasma der Mikroben abspielende Procefs ist, wie Er zeigte, ein chemischer, und vermag deshalb eine bestimmte Menge Sublimat auch nur eine bestimmte Anzahl von Mikroorganismen unschädlich zu machen. Die Desinfectionskraft des Sublimats wird auch durch die Menge der Albuminstoffe in dem die Bacterien enthaltenden Nährboden beeinflufst. Das Verhalten des Sublimats zu dem Staphylococcus pyogenes aureus ist nicht constant, sondern von

[1]) Chem. Centr. 1892a, 635.

dem Alter und der Quelle der Bacillen abhängig. Das Albumin der Gewebe und Säfte kann die Wirkung der Sublimatlösung sogar ganz aufheben; auch die Gewebe selbst werden durch sie geschädigt, weil eine die Eigenschaft der Säfte und Gewebe, sich gegen Mikroben zu schützen, schwer beeinträchtigende Oberflächennekrose durch sie entstehen kann. Hiernach mufs also die Anwendung des Sublimats stets den vorhandenen Verhältnissen sorgfältig angepafst werden.

Rohner[1]) untersuchte die *Pigmentbildung* bei einem aus Paukenhöhleneiter gezüchteten *Bacillus pyocyaneus.* Derselbe entwickelte sich in einer 2 pro Mille Hexaäthylviolettlösung enthaltenden Gelatine ungeschwächt, ohne Beeinträchtigung der Farbstoffbildung, sowie unter Verwandlung des blauen und fluorescirenden Pigmentes in ein dunkelbraunrothes, *Pyoxanthin* genannt, und einen blaugrauen bis grauschwarzen Farbstoff. Auf Agar erfolgte die Pigmentbildung langsamer, auf Kartoffeln entstand ein rostbraunes Pigment, welches bald dunkelgrüne Farbe annahm, während ältere Culturen einen gelbrothen bis graurothen Farbstoff bildeten. Albuminculturen ergaben durch 12 Culturen fluorescirenden Farbstoff, während auf Eigelb Pyoxanthin sich bildete. Auf sterilisirtem Pepton und Speichel trat deutliche Blaufärbung ein. Auch die Bildung des grünen Farbstoffes neben dem blauen wurde beobachtet.

Aimé Morelle[2]) untersuchte eine Anzahl von *Cystiten auf ihre bacteriologische Beschaffenheit* und beschrieb die dabei erhaltenen Bacterien. Er fand aufser den Tuberkelbacillen den *Staphylococcus*, den *Streptococcus pyogenes*, sowie ein von Albarran und Hallé beschriebenes *Bacterium pyogenes* [3]). Gewöhnlich finden sich in Cystiten nur drei verschiedene Arten. Die Urine besitzen bei Gegenwart von in eitrigen Cystiten sich vorfindendem Staphylococcus und Streptococcus pyogenes oft eine alkalische Reaction, welche wahrscheinlich in einer durch diese Bacterien hervorgerufenen Umwandlung des Harnstoffes in Ammoniumcarbonat ihren Grund hat. Als den eigentlichen Infections-

[1]) Chem. Centr. 1892a, 634. — [2]) Daselbst, S. 633. — [3]) Ueber Bacillus pyogenes foetidus vgl. auch JB. f. 1887, 2167.

träger der Harnwege betrachten Albarran und Hallé ihren Bacillus pyogenes. Dieser Mikroorganismus greift Harnstoff nicht an, und ist wahrscheinlich mit dem Bacillus lactis aërogenes (Escherich) identisch, aber verschieden von dem Bacillus coli communis. Ersterer Bacillus ist auch von Clado als Bacillus septicus der Harnblase und von Roosing als Coccobacillus ureae pyogenes beschrieben. Bei der Injection in den Harnapparat von Hunden ruft er allgemeine Störungen und eine Veränderung des Harns hervor. Diese Symptome verschwinden aber bald wieder und der Hund scheint hiernach auch eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen die Infection zu besitzen, wie man sie gleichfalls beim Menschen beobachtet hat. Der Bacillus lactis aërogenes ist sehr verbreitet und scheint auch die Ursache der beim diabetischen Harn beobachteten Gasentwickelung zu sein.

A. Babes[1]) veröffentlichte eine Notiz über eine *aus Rotzculturen isolirte* und von Ihm *Morvin genannte Substanz.* Zu ihrer Isolirung wurde das Filtrat der Rotzculturen nach dem Ansäuern auf dem Wasserbade zur Entfernung des Albumins auf 78° erhitzt, nach dem Filtriren mit Ammonium- oder Magnesiumsulfat gesättigt und der Niederschlag dialysirt. Die dialysirte Flüssigkeit wurde durch ein Chamberlandfilter gesaugt, bei 40° im Vacuum eingeengt, darauf in Alkohol gegossen und die Fällung in glycerinhaltigem Wasser gelöst. Schneller und reiner gewinnt man das Morvin neben einem anderen Toxin, wenn man Pferdefleischbouillon mit Peptonzusatz zur Anlegung der Rotzreinculturen verwendet, dieselbe dann in eine Aether-Alkoholmischung einträgt, eine halbe Stunde darin beläſst, den Niederschlag abfiltrirt und dialysirt. Das so erhaltene Morvin und ebenso auch das andere daneben gefundene Toxin besitzen eine thermische und toxische Wirkung, wie das Koch'sche Tuberculin, und haben eine groſse Aehnlichkeit mit den Enzymen. Sie bringen keine locale Reaction hervor, sondern man beobachtet durch sie eine fiebererregende Wirkung, welche je nach der Thierspecies schnell vergeht. Sehr starke Dosen in öfterer Wiederholung

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 794.

führen den Tod unter Nephritis und Marasmus herbei. Die Substanzen erzeugen niemals Rotz. Ihre Wirkung ist stärker bei rotzkranken als bei gesunden Thieren; auch scheinen sie eine heilende Wirkung auszuüben.

A. B. Griffiths[1]) untersuchte die *Farbsubstanz des Mikrococcus prodigiosus.* Dieser Mikroorganismus, welcher sich sehr häufig in der Luft findet, entwickelt sich schnell und stark aut Kartoffeln, indem er darauf eine dicke, schleimige, gleichmäſsig roth gefärbte Haut bildet, welche einen starken Geruch nach Trimethylamin ausströmt. Der Farbstoff löst sich mit rother Farbe in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Die Analyse desselben führte zu der Formel $C_{38}H_{56}NO_5$. Bei der spectroskopischen Untersuchung zeigte die alkoholische Lösung des letzteren zwei Absorptionsstreifen, einen im Grün und einen im Blau. Säuren färben die Lösung carminroth, Alkalien gelblich. Die von Prillieux[2]) beobachtete Thatsache des Zerfressens von roth gefärbten Getreidekörnern durch Bacillen ist auf den Mikrococcus prodigiosus zurückzuführen, welcher in den Getreidekörnern zuerst die Stärkekörner angreift und schlieſslich auch die stickstoffhaltigen Stoffe nebst der Cellulose verzehrt. Durch Bespritzen des Getreides mit Eisen- oder Kupfersulfatlösung wird der Mikrococcus prodigiosus vollständig vernichtet.

E. Kayser[3]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Fermente der Ananas.* Aus einem freiwillig vergährenden Ananasmoste isolirte Derselbe eine Hefe (*Torula*art) und einen Schimmelpilz. Von den übrigen Hefen unterscheidet sich diese *Ananashefe* durch einen besonders angenehmen, ätherischen Geruch, welchen sie den festen und flüssigen Nährmedien, auf welchen sie lebt, mittheilt. Auch der Schimmelpilz ertheilt den Nährmedien, auf welchen er wächst, einen feinen charakteristischen, ananasähnlichen Geruch. Die Hefe vergährt Trehalose, Raffinose, Dulcit, Melizitose, Inosit, Sorbit, Dextrin und Lactose

---

[1]) Compt. rend. 115, 321. — [2]) Bulletin de la société botanique 1874, 31. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 483; Biederm. Centr. 1892, 482.

nicht und hindert selbst andere Hefen, wenn sie gleichzeitig mit diesen ausgesäet wird, an der Vergährung der Lactose. Sie bildet Oberflächenhäute, wodurch die Gährung verzögert wird, und verhält sich hiernach ähnlich wie die Bierhefe, wenn dieselbe die Gährflüssigkeit mit einer Mycodermahaut überzogen hat. Nach Entfernung von dieser tritt wieder Gährung ein. Die Ananashefe vermag die *Saccharose* ebenso leicht zu vergähren wie die *Glycose*, und der gebildete Alkohol steht im directen Verhältnifs zu dem verschwundenen Zucker. Galactose wird schwerer und Maltose noch schwieriger von ihr vergohren. Der Schimmel vergährt zwar auch, erzeugt aber nur wenig Alkohol. Die gebildete Säure ist Essigsäure mit geringen Beimengungen einer höheren Fettsäure. Die Versuche zeigen, dafs die beiden hier untersuchten Organismen ein schwächeres Gährvermögen besitzen als die gewöhnlichen Wein- und Bierhefen, sowie von diesen sich besonders durch das Bouquet unterscheiden, welches sie bei der Gährung entwickeln.

A. B. Griffiths[1]) hat bei der Untersuchung der *bacteriellen Gährung der Sardinen* aus den Producten derselben ein neues *Ptomaïn* isolirt, welchem Er den Namen *Sardinin* giebt und welches nach der Analyse die Formel $C_{11}H_{11}NO_2$ zeigt. Dasselbe ist eine weifse, krystallinische, in Wasser mit schwach alkalischer Reaction lösliche Verbindung, welche ein krystallisirtes Chlorhydrat, Platinchlorid- und Goldchlorid-Doppelsalz bildet. Mit Phosphormolybdänsäure liefert das Sardinin einen grünlichen, mit Phosphorwolframsäure einen gelblichweifsen, mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag, und ebenso giebt es mit Silbernitrat und Nefsler'schem Reagens Niederschläge. Das Sardinin ist giftig, erzeugt Erbrechen, starke Diarrhöen und führt zum Tode. Dieses Ptomaïn ist wahrscheinlich die Ursache der beim Essen von in Fäulnifs übergegangenen oder schlecht aufbewahrten Sardinen erfolgenden Vergiftungen. — Griffiths hat hieran anschliefsend auch einen neuen, während der bacteriellen Gährung der Sardinen auftretenden Bacillus entdeckt, welcher gelbliche

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 24, 626.

Colonien bildet. In Bouillon und auf Kartoffeln entwickelt er sich langsam. In Gelatinestichculturen ferner tritt er im Stichcanal in Form kleiner, weifslicher Colonien und an der Oberfläche als ein gelblicher Fleck auf. Nach einigen Tagen ist die Gelatine verflüssigt. Dieser Mikrobe ist ein wirklicher Bacillus von 3,5 bis 5 μ Länge und 0,8 bis 1,5 μ Breite. Er ist nur schwach beweglich und bildet keine Sporen, färbt sich auch mit Anilinfarben. Er scheint keine pathogene Wirkung zu besitzen. In den Reinculturen erzeugt er das Sardinin-Ptomaïn nicht; wird er aber mit anderen Fäulnifsbacterien gemischt, so wird dieses Ptomaïn unter ihren Wirkungsproducten gefunden.

A. Famintzin[1]) beschrieb eine neue, von Ihm aus den Aquarien seines Laboratoriums isolirte, eigenthümliche, *Nevskia ramosa* benannte *Bacterienform*, welche aus einem verzweigten Stiele und längs dem äufseren Rande eines jeden Zweiges aus eingeschlossenen, stäbchenähnlichen Bacterienzellen besteht. Die Entwickelung dieser Nevskia ramosa vollzieht sich derart, dafs die stäbchenartigen Bacterienzellen unter gewissen, noch nicht näher bestimmten Bedingungen die sie umgebende Gallerte verlassen und sich dann frei liegend im Wasser vorfinden. Dabei fährt die frei liegende Zelle fort, Gallerte abzuscheiden, und durch einseitiges stärkeres Anwachsen derselben wird der gallertartige Stiel gebildet. In dem Mafse, wie die Bacterienzelle an Länge zunimmt, nimmt auch der sie tragende Stiel an Breite und Dicke zu, und zwar in der Nähe der Zelle am stärksten. Nach dem Anwachsen bis zur normalen Gröfse geht die Bacterienzelle eine Quertheilung ein und jede der zwei neu entstandenen Zellen bildet im Laufe ihrer Entwickelung einen eigenen Stiel, der auf dem alten aufsitzt. Auf diese Weise wird die aus zwei Individuen zusammengesetzte Colonie mit einem gabelförmigen Stiele versehen. Die Zweige desselben erscheinen nach verschiedenen Richtungen, öfters von einem Punkte aus, radienartig ausstrahlend, wodurch die Colonie einen kugelförmigen Umrifs bekommt. Nach Entfernung der sie umgebenden Gallerte

[1]) Chem. Centr. 1892a, 636.

läſst sich in der Bacterienzelle die Membran völlig scharf unterscheiden. Im Inneren der Zelle wird ein ätherisches Oel in reichlicher Menge abgeschieden.

B. Gosio[1]) berichtete über die *Einwirkung von Mikrophyten auf feste Arsenverbindungen.* Auf Grund Seiner mit Reinculturen angestellten Untersuchungen wies Er nach, daſs unter den Schimmelpilzen, welche bekanntlich auf Lösungen von arseniger Säure gedeihen, nur wenige auf Arsenverbindungen einen reducirenden Einfluſs ausüben. Der *Mucor mucedo* besitzt fast allein diese Fähigkeit, während unter den übrigen häufiger vorkommenden Schimmelpilzen nur *Aspergillus glaucus* auf Arsenverbindungen in beschränktem Maſse einwirkt. Diese Mikrophyten reduciren mehr oder weniger rasch alle Sauerstoffverbindungen des Arsens, einschlieſslich des arsenigsauren Kupfers, und entwickeln arsenhaltige Gase, unter welchen Arsenwasserstoff eine Rolle spielt. Die Schwefelverbindungen des Arsens werden durch Schimmelpilzculturen nicht beeinfluſst. Wenn hiernach also in Zimmern, deren Tapeten Scheele'sches oder Schweinfurter Grün enthalten, offenbar der Arsenwasserstoff bei Anwesenheit von Feuchtigkeit an vorkommenden Vergiftungen Schuld ist, so kann doch auch in sehr trockenen Zimmern der sich von arsenhaltigen Tapeten ablösende Staub ebenfalls Vergiftungserscheinungen hervorrufen.

E. Spiegler[2]) untersuchte das *bacteriologische Verhalten des Thiophendijodids*; Er fand, daſs dasselbe entwickelungshemmende Eigenschaften besitzt, während das Jodoform auſserhalb des Organismus für die meisten *Mikroorganismen* unschädlich ist. Besonders empfindlich gegen das Thiophendijodid sind auf allen Nährböden das Typhusbacterium, der Milzbrandbacillus, der Choleravibrio und der Streptococcus pyogenes, während der Staphylococcus aureus und der Pyocyaneus nur in geringerem Maſse davon angegriffen werden. Am widerstandsfähigsten gegen dasselbe zeigte sich der Mikrococcus prodigiosus. Es scheint ferner, als ob das Thiophendijodid gegen Hyphomyceten ganz

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 346. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 723.

besonders schädigend wirke. Auf Wunden scheidet es, ebenso wie das Jodoform, Jod ab, zeichnet sich vor jenem aber durch seinen aromatischen Geruch aus.

E. Tavel und A. Tschirch[1]) untersuchten die *antiseptische Wirkung des Jodtrichlorids* und kamen dabei zu folgenden Resultaten: Da dieses Trichlorid beim Auflösen in Wasser nach der Gleichung $4\,JCl_3 + 5\,H_2O = 2\,JCl + 10\,HCl + J_2O_5$ sofort zu Jodmonochlorid zersetzt wird, wobei noch Salzsäure und Jodsäure, aber kein freies Jod und Chlor gebildet werden, so kann ebenso gut wie das reine Jodtrichlorid auch das stets monochloridhaltige Product des Handels zur Verwendung kommen. Die antiseptische Wirkung der Jodtrichloridlösung beruht auf dem Monochloridgehalte derselben. Die antiseptische Wirkung der Jodtrichlorid- (resp. Monochlorid-) Lösung auf den *Staphylococcus citreus*, den grünen Eiter und die *Milzbrandsporen* ist eine sehr energische. Bei den Milzbrandsporen übertrifft sie noch die Wirkung des Chlors und bei den übrigen ist sie derjenigen des letzteren gleich. Gegenüber dieser sehr energischen Wirkung spielen die beiden anderen Bestandtheile der Jodtrichloridlösung, die Jodsäure und die Salzsäure, nur eine unterstützende, nebensächliche Rolle, obwohl sich die Jodsäure als ein sehr viel kräftigeres Desinficiens als Salzsäure erweist, wenigstens dem Staphylococcus und dem grünen Eiter gegenüber.

M. Beck[2]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Fäulnifsbacterien der menschlichen Leiche*, welche sich insbesondere auf das Blut, den Darm mit Inhalt und andere Organe mehrerer theils mit Carbolglycerin, theils mit Sublimat, sowie theils gar nicht injicirter Leichen bezog. Saprogene Bacterien fanden sich stets, ferner im Intestinalinhalt einige Schimmel- und Hefearten, dagegen niemals pathogene Bacterien. Auch kommen in der Galle der Leichen verschiedene Arten von Fäulnifsbacterien vor. Die Fäulnifs wird durch Injection von Carbolglycerin viel stärker gehindert als durch eine solche von Sublimat. Die Einwanderung der Bacterien in den Organismus geht von dem Darm aus vor sich. Im Blute vermehren sie sich stark,

[1]) Arch. Pharm. 230, 331. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 634.

nachdem sie vielleicht durch eine zufällige Gefäſsverletzung hineingelangt sind. In der Luft der Räume, in welchen die Leichen lagen, fanden sich zum gröſsten Theil dieselben Mikroben, wie in den Leichen selbst. Aber weder der Präparir- noch der Secirsaal enthielt pathogene Keime; nur aus einer einzigen, dem Luftschacht des chirurgischen Operationssaales entstammenden Probe bildeten sich drei Colonien von *Staphylococcus pyogenes aureus.*

Kiyanizin [1]) veröffentlichte Untersuchungen über den *Einfluſs der Temperatur, der Feuchtigkeit und des Luftzutritts auf die Bildung von Ptomaïnen.* Er lieſs rohes Fleisch unter verschiedenen Versuchsbedingungen faulen und bestimmte dann die gebildeten Ptomaïne. Stets ging der Bildung der letzteren eine solche von Hemialbumosen voraus, so daſs diese als Zwischenproduct der Ptomaïnbildung zu betrachten sind. Das Optimum der Wärme für den Ptomaïnbildungsproceſs liegt bei circa 20°. Derselbe geht sowohl bei Luftzutritt als auch bei Luftabschluſs vor sich, jedoch sind die auf ersterem Wege entstandenen Ptomaïne unbeständig und nicht giftig, während die bei der Anaërobiose erzeugten beständig und giftig sind; völliges Austrocknen des Substrates verhindert die Bildung derselben.

Wm. Simon [2]) gab in einer Abhandlung über *Bacteriengifte* zuerst eine historische Uebersicht über die Entwickelung der Lehre von den *Mikroorganismen*, aus welcher Er sodann die allgemeinen Schluſsfolgerungen hervorhob, daſs in den Körpern der an gewissen Infectionskrankheiten leidenden Menschen und Thieren gewisse Mikroorganismen gefunden werden, welche isolirt und auf gesunde Thiere übertragen unter günstigen Verhältnissen in denselben die gleichen Krankheitserscheinungen hervorrufen; daſs die Impfung mit diesen für gewisse Krankheiten charakteristischen Mikroorganismen oder mit einer modificirten Form dieser Organismen oft gegen diese Krankheiten für eine bestimmte Zeit Immunität verleiht; daſs die Verhütung des Eindringens oder die Zerstörung der Mikroorganismen das Auftreten jener

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 538. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 23, 7, 25, 43.

Krankheiten verhindert, und daſs aus diesen Thatsachen sich schlieſsen läſst, daſs gewisse Infectionskrankheiten durch Mikroorganismen verursacht werden. Hieran anschlieſsend zeigte Er, daſs die *Fäulniſs*erscheinungen auf die Wirkung der Bacterien zurückzuführen sind und daſs die Producte der Fäulniſs der Albuminoidsubstanzen die *Ptomaïne* sind, während die in den lebenden Geweben durch retrograde Metamorphose während des normalen Lebens gebildeten basischen Verbindungen als *Leukomaïne* bekannt sind. Von den nicht giftigen Ptomaïnen hebt Er Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Aethylamin, von den giftigen Isoamylamin, $C_5H_{13}N$, Cadaverin, $C_5H_{14}N_2$, Neurin, $C_5H_{13}NO$, Cholin, $C_5H_{15}NO_2$, Mytilotoxin, $C_6H_{15}NO_2$, Typhotoxin, $C_7H_{17}NO_2$, Tetanin, $C_{13}H_{30}N_2O_4$, und Mydatoxin, $C_6H_{13}NO_2$, hervor. Auf die Bacterien - Proteïde, auch *Toxalbumine* genannt, übergehend, welche ebenfalls starke Giftigkeit besitzen und entweder einen integrirenden Bestandtheil der Bacterienzellen bilden, oder aus anderen Proteïden durch die Wirkung der Bacterien gebildet werden, weist Simon auf die aus Culturen des Diphtheriebacillus, des Tetanusbacillus, des Kommabacillus, des Eberth-Bacillus und des Kinderdiarrhöebacillus gewonnenen Proteïdgifte hin. Schlieſslich zeigt Er, daſs die Infectionskrankheiten, wie z. B. Typhus, Cholera, durch die giftigen Producte verursacht werden, welche sich beim Wachsthum, der Vervielfältigung und dem Absterben der Mikroorganismen in dem lebenden Körper bilden und daſs zur Verleihung der Immunität für solche Krankheiten es zwei Wege giebt, einmal die Anwendung der antagonistischen Wirkung der einen Bacterienart auf die andere, oder diejenige solcher Verbindungen (Ptomaïne, Toxalbumine), welche durch das Wachsthum der Bacterien in Reinculturen hervorgebracht werden.

R. Bitter[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *bacterienfeindlichen Stoffe thierischer Organe*, worin Er zunächst die Angabe von Hankin[2]), daſs sich aus den Thierorganen kein bacterienfeindlicher Stoff isoliren läſst, bestätigt fand, indem weder in der aus Lymphdrüsen oder Milz von Hunden und

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 722. — [2]) Siehe diesen JB., S. 2359.

Kaninchen, noch auch in der aus Kalbsthymus hergestellten Lösung eine Abnahme der eingesäeten *Milzbrand-* oder *Typhusbacillen* constatirt werden konnte. Vielmehr zeigte sich von Anfang an eine Vermehrung derselben. Des Weiteren fand Derselbe eine Angabe von Christmas bestätigt, wonach sich aus Blutserum durch Alkoholfällung die bacterienfeindlichen Körper abscheiden lassen, und zwar war die bacterienvernichtende Wirkung des durch Alkohol abgeschiedenen und in Wasser gelösten Körpers bei 37° energischer als bei Zimmertemperatur. Jedoch wirkte normales Serum, besonders Typhuskeimen gegenüber, noch stärker. Zur Darstellung des bacterienfeindlichen Körpers aus den Organen wurden dieselben mit Glycerin extrahirt und das Extract mit Alkohol gefällt, sowie der Niederschlag dann wieder mit Wasser aufgenommen. Die so erhaltene Lösung besafs in der That bacterienfeindliche Wirkungen und scheint der hier wirksame Körper ein Eiweifskörper zu sein. Mit dem im Serum enthaltenen dürfen die so bereiteten bacterienfeindlichen Körper nicht identificirt werden; auch darf man nicht annehmen, dafs die desinficirende Kraft des Organauszuges nur aus dem Blute stammt, denn selbst bei entbluteten Thieren war die Wirkung der Organauszüge nicht schwächer, wie bei den mit Aether getödteten deren Organe mit Blut gefüllt waren. Hierfür spricht auch der Umstand, dafs man aus Kalbsthymus bacterienfeindliche Lösungen gewinnen kann, deren Wirkung durch Erhitzen auf 65° oder durch viertägiges Stehen bei Zimmertemperatur erlischt.

G. Klemperer[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Beziehungen verschiedener Bacteriengifte zur Immunisirung und Heilung.* Die Bacteriengifte zerfallen in *Toxalbumine* und *Proteïne.* Die Toxalbumine sind durch das Wachsthum der Bacterien in Bouillon entstehende Eiweifskörper, und ihre Lösungen schützen die Thiere, wenn sie denselben in steigenden Mengen injicirt werden, vor der Infection durch die Bacterien. Sie zersetzen sich beim Kochen und ihre Wirksamkeit ist an bestimmte Temperaturen gebunden. Die Proteïne ferner sind in der Leibes-

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 540.

substanz der Bacterien enthaltene Körper. Alte, viel abgestorbenes Material enthaltende Bouillonculturen sind daher dünne Proteïnlösungen, durch Kochen derselben werden sie concentrirt. Bei der Untersuchung der Wirkungen des aus Pneumococcen dargestellten Pneumoproteïns, des Pyocyaneusproteïns, des Prodigiosusproteïns, des Proteïns aus Bacterium coli und aus Milzbrandbacillen fand Derselbe, dafs diese Proteïne weitgehende Analogien mit dem *Tuberculin* zeigten. Die specifische Tuberculinreaction wurde auch durch andere Proteïne erhalten. Mit den hier genannten Proteïnen liefs sich eine Immunisirung und Heilung nicht erzielen. — Bezüglich der Toxalbumine hat Er ferner gemeinsam mit F. Klemperer das Toxalbumin (Toxin) der Pneumococcen, das *Pneumotoxin*, untersucht. Mit steigenden Mengen davon in kurzen Zwischenräumen injicirte Kaninchen wurden immunisirt und das Blutserum dieser immunen Thiere wirkte heilend auf Pneumonie-inficirte Thiere. Auch bei Menschen hat der Erstere auf diese Weise Heilresultate erzielt; Derselbe nimmt im *Blute* immuner Thiere das Vorhandensein eines Antitoxins an.

Hankin[1]) berichtete im Anschlufs an frühere Untersuchungen[2]) über *schützende Eiweifskörper*, worunter Er die in den von Natur aus und in den künstlich immunen Thieren vorkommenden Eiweifskörper versteht, welche Er in *Sozine* und in *Phylaxine* eintheilt. Die Sozine sind die schützenden Eiweifskörper der normalen Thiere und zerfallen wieder in 1. die *Mykosozine*, die *Bacterien* tödtenden Sozine, und in 2. die *Toxosozine*, die Bacteriengifte zerstörenden Sozine. Die Phylaxine finden sich im Organismus künstlich immunisirter Thiere; diese zerfallen ebenfalls in 1. die *Mykophylaxine*, die *Bacterien* tödtenden Phylaxine, und in 2. die *Toxophylaxine*, welche mit den Antitoxinen identisch sind.

E. Marchal[3]) berichtete über ein Verfahren, welches die *Sterilisation von Albuminlösungen bei 100°* ermöglicht. Da das

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 860. — [2]) JB. f. 1890, 2349. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 24, 323.

Eiweifs gegen 60° coagulirt, setzt Er demselben bestimmte Salze hinzu, welche die Coagulirung selbst bei 100° verhindern. Diese Salze sind: *Natriumborat*, *Eisensulfat* und *Harnstoffnitrat*, und zwar sind für 2- bis 5 procentige Lösungen 0,05 g Natriumborat und 0,001 bis 0,006 g Eisensulfat per Liter, für 10 procentige Lösungen 4 bis 5 g Harnstoffnitrat per Liter zu verwenden. Wenn die Albuminlösung nur als Nährmittel dienen soll, verwendet man zur Verhinderung der Coagulirung am besten Harnstoffnitrat; soll sie dagegen zu Versuchen über stickstoffhaltige Nahrung oder über Gährung von Albuminoïdsubstanzen Verwendung finden, so benutzt man dazu, um kein neues stickstoffhaltiges Nährmittel hinzuzubringen, lieber Natriumborat oder Eisensulfat, welche in den hier zur Verwendung kommenden Dosen auf die Entwickelung der Bacterien keinen schädlichen Einfluss ausüben. Die auf solche Weise aus nicht coagulirbarem Eiweifs hergestellten Nährlösungen sind ausgezeichnete, für die Cultur einer grofsen Anzahl von Mikroben geeignete Nährmedien; sie bieten den Vortheil einer sehr einfachen und viel rascheren Herstellung, als wie es bei der gewöhnlich gebräuchlichen Bouillon möglich ist.

J. Vuylsteke[1]) veröffentlichte einen *Beitrag zum Studium der Diastase*; Er fafst die Resultate Seiner Untersuchungen in Folgendem zusammen: Läfst man Hefe in Gegenwart von Diastase bei einer Temperatur von 20 bis 30° auf *Getreidestärkemehl* einwirken, ohne dafs dasselbe einer vorherigen Präparirung unterworfen wird, so wird dieses Stärkemehl in Kohlensäure und Alkohol umgewandelt. Dagegen wird das *Kartoffelstärkemehl* derart nicht angegriffen. Die Umwandlung des Getreidestärkemehls durch die Hefe in Gegenwart von Diastase erfolgt langsam, stufenweise und im Verhältnifs zur Dauer der Einwirkung. In Folge der Zerstörung der Diastase hört die Umwandlung des Stärkemehls auf. Diese Zerstörung der Diastase ist auf secundäre Gährungen zurückzuführen, welche sich leicht unter solchen Umständen bilden. Alle die Diastase länger erhaltenden Umstände

---

1) Belg. Acad. Bull. [3] 24, 577.

rufen also auch eine lebhaftere Umwandlung des Stärkemehls hervor. Eine voraufgegangene Umwandlung dieses letzteren in Stärke erleichtert die Umwandlung derselben durch Hefe und Diastase sehr. Unter diesen Bedingungen wird auch das Kartoffelstärkemehl umwandlungsfähig. Bei einer vorherigen Präparirung des Getreides durch Erhitzen nimmt die Geschwindigkeit und Intensität der Gährung mit der Menge der Diastase zu. Die Abschwächung der letzteren, welche beim Erhitzen einer dieselbe enthaltenden Lösung eines Malzauszuges auf eine Temperatur von nahezu 65° erfolgt, giebt sich durch eine geringere Production an Alkohol und Kohlensäure kund. Die Verminderung der diastatischen Wirkung unter dem Einflusse der Wärme giebt sich überhaupt beim Verflüssigen der Diastase kund. Diese Verflüssigung der Diastase erfolgt nicht augenblicklich, sondern geht schrittweise vor sich. Bezeichnet man die Menge der beim Behandeln von 25 g Malz mit 500 ccm Wasser nach 10 Minuten in Lösung gegangenen Diastase mit 0,1932 g, so ist dieselbe nach einer Stunde 0,2374 g metallischem Kupfer proportional geworden. Wird also die Einwirkung der Hitze auf das Malz nicht zu lange fortgesetzt, so macht sich die Abschwächung nicht bemerkbar. Trockenes Malz kann einer erhöhten Temperatur unterworfen werden, ohne dafs es eine merkliche Abschwächung erfährt.

J. Effront[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *die chemischen Bedingungen der Wirkung von Diastasen.* Er zeigte, dafs, während man eine Menge chemischer Verbindungen kennt, welche die Wirkung der Diastase hindern, man bis jetzt über diejenigen Körper, welche die Wirkung derselben begünstigen (zu welchen die Mineralsäuren, wenn sie in sehr geringen Mengen, und Chlornatrium, wenn es in verhältnifsmäfsig gröfserer Menge zugesetzt wird, gehören), nur sehr wenig weifs. Nach Seinen Untersuchungen giebt es drei Kategorien von Körpern, welche die Wirkung der Amylase, Glycase und des löslichen Ferments von Aspergillus oryzae begünstigen, und kann durch eine passende Mischung der Verbindungen der drei Gruppen die sacchari-

---

[1]) Compt. rend. 115, 1324.

ficirende Wirkung dieser drei löslichen Fermente um das Zehnfache gesteigert werden. Die Körper, welche die Eigenschaft besitzen, die Wirkung der *Diastase* zu begünstigen, sind: die Aluminiumsalze, die Salze der Phosphorsäure, Asparagin und gewisse Albumine. Die Wirkung der chemischen Verbindungen auf die Diastase offenbart sich unbeeinflufst von der Saccharificationstemperatur. Dagegen hört der günstige Einflufs der chemischen Agentien stets regelmäfsig in dem Augenblicke auf, wo die Hydratation sehr vorgeschritten ist. So verschwindet die Wirkung der chemischen Verbindungen z. B. vollständig, wenn eine Diastase 60 Proc. Zucker hervorgebracht hat, und ist dieses Phänomen augenscheinlich der Natur der bei der Umwandlung der Stärke in Zucker gebildeten verschiedenen *Dextrine* zuzuschreiben. Interessant ist, dafs dieselben Verbindungen, welche die Entwickelung der figurirten Fermente fördern, auch die Wirkung der löslichen Fermente begünstigen. Obgleich die Natur dieser zwei Classen von Fermenten eine vollständig verschiedene ist, so ist doch möglicher Weise die Wirkung dieser Verbindungen in beiden Fällen die gleiche. Die Mineralsalze und vielleicht auch theilweise gewisse Stickstoffverbindungen bilden möglicher Weise mit den Kohlenwasserstoffen und Albuminen Zwischenproducte, welche Verbindungen unter dem Einflusse der verschiedenen chemischen Agentien (Diastasen) oder physiologischen Agentien (Fermente im engeren Sinne) entweder einer Hydratation, oder einer Oxydation, oder einer Zersetzung unterliegen könnten.

E. R. Moritz und F. A. Glendinning[1]) zeigten in einer Untersuchung über *diastatische Wirkung*, dafs die Energie der Diastase bei der Erreichung eines bleibenden Zustandes in der Umwandlung der Stärke durch dieselbe keineswegs erschöpft ist. Die Energie dieser übrig bleibenden Diastase ist sogar unter den ihrer Activität ungünstigen Bedingungen noch sehr beträchtlich. Sie wird in etwas abgeschwächt durch Zunahme der von ihr umzuwandelnden Stärkemenge, dagegen sehr merklich geschwächt, wenn man sie eine Zeit lang einer das Optimum

---

[1]) Chem. Soc. J. 61, 689.

für die Saccharification überschreitenden Temperatur aussetzt, und ganz besonders, wenn man sie derselben allein unvermischt mit Stärke oder Stärkeproducten aussetzt. Wird sie dagegen dieser das Optimum überschreitenden Temperatur nicht ausgesetzt, so scheint sie nach der Umwandlung einer beträchtlichen Menge Stärke doch noch im Stande zu sein, weitere Stärkemengen bis fast zu demselben Punkt umzuwandeln, vorausgesetzt, daſs diese Mengen nach und nach, sowie nach Erreichung des bleibenden Zustandes bei der vorhergehenden Umwandlungsmenge zugesetzt werden.

F. Röhmann[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über das *diastatische Ferment der Lymphe.* Er suchte die Frage zu entscheiden, ob das im Serum des *Blutes* und der Lymphe enthaltene saccharificirende Ferment im Blute des lebenden Thieres circulirt und aus diesem in die letztere übertritt, oder ob die saccharificirende Wirkung des Blut- und Lymphserums die Folge postmortaler Veränderungen des Blut- und Lymphplasmas, sowie der in ihnen enthaltenen zelligen Elemente sei. Er schlieſst aus Seinen Versuchen, daſs es kein Mittel giebt, um den zwingenden Beweis für das Vorhandensein des diastatischen Fermentes im kreisenden Blute zu erbringen; dagegen weist Er nach, daſs innerhalb der Lymphgefäſse, ohne wesentliche Veränderung der normalen Verhältnisse, eine Umwandlung von *Glykogen* in *Zucker* erfolgt. Nach der intralymphatischen Injection von Glykogen steigt stets der Procentgehalt der Lymphe an Zucker und diese Zuckerzunahme kann nur darauf beruhen, daſs in der Lymphe ein diastatisches Ferment vorhanden ist, welches die Saccharification des Glykogens bewirkt. Dieses diastatische Ferment der Lymphe kann aber nur aus dem Blute oder den Geweben herstammen. Stammt es aus den Geweben, so wird es durch die Lymphe dem Blute zugeführt. Ein kleiner Theil desselben wird durch den Harn abgeschieden, ein anderer bleibt aber in dem Blute und auf ihn muſs die saccharificirende Wirkung des letzteren daher bezogen werden. Gelangt aber das diastatische Ferment

[1]) Chem. Centr. 1892b, 82; Ber. (Ausz.) 1892, 647.

nicht aus den Geweben, sondern aus dem Blute in die Lymphe, so mufs es im Plasma des kreisenden Blutes enthalten sein.

John Jacobson[1]) veröffentlichte Untersuchungen über *lösliche Fermente*, in welchen Er zu ergründen suchte, ob die Temperaturen, bei welchen die löslichen Fermente aufhören, Fermentwirkungen zu äufsern, sowie diejenigen, bei welchen sie die Fähigkeit verlieren, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, die gleichen sind; sodann, um bei verschiedenem Verhalten dieser Kräfte gegen Hitzegrade die Tödtungstemperatur für die Wasserstoffsuperoxyd zerlegende Kraft zu ermitteln. Die Versuche wurden einmal mit *Emulsin* und ferner mit einem *Pankreas*auszuge angestellt. Sie ergaben, dafs beim Erhitzen der wässerigen Emulsinlösung auf 69° sich nur eine geringe Schwächung der specifischen Fermentwirkung zu erkennen giebt, während ihre Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, bereits um $^9/_{10}$ gesunken ist. Wird die Erhitzung der Emulsinlösung auf 72° gesteigert, so sinkt die specifische Fermentwirkung um die Hälfte, die Wasserstoffsuperoxyd zerlegende Kraft wird aber gänzlich vernichtet. Demnach ist die Tödtungstemperatur für die Sauerstoff entbindende Kraft der wässerigen Emulsinlösung zwischen 70 und 72° zu suchen. Bei dem wässerigen Pankreasauszuge liegt dieselbe um 10° niedriger, also bei 61°. Hieraus läfst sich der Schlufs ziehen, dafs die Tödtungstemperaturen für die specifische Fermentwirkung durchweg höher liegen als für die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. — Weiterhin ergaben die Versuche, dafs es auf dreierlei Weise gelingt, die *katalytische* Kraft der Fermente zu zerstören, ohne zugleich auch ihre specifische Wirkung zu schädigen, nämlich 1. durch vorsichtiges Erhitzen der wässerigen Auszüge oder der trockenen Substanz oder auch der gefällten Fermente auf bestimmte Temperaturen, 2. durch Erschöpfung der katalytischen Kraft, und 3. durch Aussalzen mit Natriumsulfat. Der Verlust des Vermögens, Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, bedingt hiernach also durchaus nicht zugleich denjenigen der specifischen Ferment-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 340.

wirkung. — Hieran anschliefsend untersuchte Derselbe zur Ergründung der Bedingungen, unter welchen die Wasserstoffsuperoxyd zerlegende Kraft geschwächt oder gehemmt wird, die Einwirkung verschiedener chemischer Agentien auf *Emulsin*, *Pankreatin* und *Diastase*. Er fand, dafs Alkali, bis zu 0,1 Proc. den Fermentlösungen zugesetzt, eine Beschleunigung der Sauerstoffentwickelung, über 0,1 Proc. dagegen Verlangsamung und Erlöschen dieser Fähigkeit bedingt. Salzsäure bewirkt weder eine Beschleunigung noch eine Vermehrung der Sauerstoffausscheidung, sondern nur eine Verzögerung und Vernichtung derselben, und zwar schon bei viel geringerem Zusatz, als von äquivalenten Mengen Alkali. Salzsäure ist demnach ein viel stärkeres Gift für die katalytische Kraft der Fermente, als Alkali. Auf Emulsin wirkten die *Chloride* von Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium derart, dafs die Sauerstoffabscheidung nach Hinzufügung von 0,5 Proc. derselben stets verzögert wurde. Am schwächsten war die Verzögerung bei Zusatz von Chlorkalium, es folgten dann der Reihe nach Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorcalcium und Chlorbaryum. Die Bromide unterscheiden sich in ihrer Wirkung nur wenig von den Chloriden. Auf die Sauerstoff entbindende Kraft der Fermente der Pankreasdrüse wirken die Chloride in ähnlicher Weise ein. Die Reihe der Salze — von der schwächsten bis zur stärksten Verzögerung fortschreitend — ist hier: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum und Chlorcalcium. Beim Emulsin bewirkt ferner Zusatz von 0,25 Proc. Natriumsulfhydrat und von 0,5 Proc. Magnesiumsulfat keine, von 2 Proc. Ammoniumsulfat nur eine ganz geringe Abschwächung der Sauerstoffabspaltung. In stärkerem Mafse beeinflussen hier, die Sauerstoffabscheidung abschwächend, 0,25 Proc. Schwefelkalium, noch stärker 2 Proc. Natriumsulfat, 0,25 Proc. Chromalaun und 0,2 Proc. Kaliumsulfat, am stärksten 0,3 Proc. Natriumthiosulfat, 2,5 Proc. Mangansulfat und 1 Proc. Cadmiumsulfat. Bei dem Pankreasfermente indefs bewirkt ein Zusatz von 4 Proc. Kaliumsulfat eine deutliche *Beschleunigung* der Sauerstoffabscheidung. Ein gleicher Zusatz von Ammonium- und Natriumsulfat erzeugt geringe Abschwächung. Die übrigen

obigen Salze wirken erst bei Zusatz von 1 Proc. stark hemmend. Die Pankreasfermente sind demnach hinsichtlich ihrer Sauerstoff entbindenden Kraft viel toleranter gegen *schwefelsaure Salze* und Schwefelverbindungen, als das Emulsin. Die *Nitrate* der Alkalien schwächen die katalytische Wirkung des Emulsins schon bedeutend bei Einwirkung von 2 resp. 1 Proc. in der Reihenfolge: Natrium-, Ammonium-, Kaliumnitrat. Wismuthsubnitrat hemmt bei Zusatz von 1,25 Proc. die Sauerstoffabscheidung völlig, das Gleiche gilt für 1,25 Proc. Strontiumnitrat und Baryumnitrat; Fermentwirkung ist dagegen in diesen Fällen stets vorhanden. Die Sauerstoff entbindende Kraft der Pankreasfermente wird durch die Nitrate der Alkalien ebenfalls stark gehemmt. Die Reihenfolge ist hier: Ammonium-, Kalium-, Natriumnitrat. Durch Natriumnitrat wird sowohl beim Emulsin als auch bei dem Pankreasfermente die Sauerstoffabscheidung sehr beträchtlich verzögert. Pyrophosphorsaures Natrium bewirkt bei einem Zusatz von 0,25 Proc. zu Emulsin eine deutliche Beschleunigung derselben, welche bei solchem von 1 Proc. zur Pankreaslösung nur zu Anfang stattfindet. Gegen das Calcium*phosphat* ist Emulsin weit empfindlicher als Pankreatin; 0,4 Proc. davon dem Emulsin zugesetzt, hemmen die Sauerstoffabscheidung vollständig. Arsenigsaures Kalium hemmt Emulsin stärker als das arsensaure Kalium; chlorsaures Kalium zeigt schon bei Einwirkung von 0,5 Proc. eine Verzögerung der Sauerstoffabscheidung. Das antimonsaure Kalium äussert schon bei Zusatz von 0,2 Proc. starke Hemmung. Die Fermentwirkung wird dadurch aber nicht geschwächt. Bei Zusatz von 0,2 Proc. zur Pankreaslösung giebt das arsenigsaure Kalium eine geringe Beschleunigung zu erkennen, bei gröſserem, von 1,6 Proc., hemmt es dagegen die Sauerstoffentwickelung schon stark. Gegen antimon- und chlorsaures Kalium scheint das Pankreasferment toleranter zu sein als Emulsin, es zeigt hier also dasselbe Verhalten, wie gegen die Sulfate. Schwefelcyankalium wirkt sehr stark hemmend auf die Sauerstoffentwickelung beim Emulsin ein; ein Zusatz von 1 Proc. hemmt schon beide Fermentwirkungen. *Salicylsaures Magnesium* zeigt sich bei Zusatz von 1 Proc. ebenfalls gleichartig stark, die specifische Ferment-

wirkung ist aber auch bei Zusatz von 2 Proc. noch vorhanden. Durch Schütteln des Emulsins mit Chloroform oder Aether erleidet die Sauerstoff entbindende Kraft ebenfalls eine Einbufse. Dasselbe gilt in noch stärkerem Mafse beim Versetzen des Emulsins mit 2 Proc. Chloralhydrat. Harnstoff wirkt nur mäfsig hemmend. Die Salze einiger *organischer Säuren*, welche sämmtlich bei Zusatz von 1 bis 2 Proc. eine hemmende Wirkung auf die Sauerstoff entbindende Kraft erkennen lassen, kann man, mit dem am schwächsten hemmend wirkenden Salze beginnend, in diese Reihe ordnen: Weinsaures Natrium, essigsaures Baryum, Brechweinstein, ameisensaures Natrium, oxalsaures Kalium, essigsaures Kalium, essigsaures Magnesium und salicylsaures Magnesium. Auch auf das Pankreasferment wirkt Schwefelcyankalium am stärksten, und wird auch hier die specifische Wirkung mit der Sauerstoff entbindenden Kraft getödtet. Harnstoff zeigt eine beschleunigende Wirkung. Die organischen Salze lassen sich hierfür in folgende Reihe ordnen: essigsaures Kalium, oxalsaures Kalium, weinsaures Natrium, essigsaures Baryum, Brechweinstein, salicylsaures Magnesium, ameisensaures Natrium. — Es hat den Anschein, als ob die Kaliumsalze der geprüften Säuren auf die katalytische Kraft des Emulsins stärker einwirken als auf Pankreatin. Sieht man vom Chlorkalium ab, welches erst in grofsen Dosen stark hemmend wirkt, so ergiebt sich, dafs Kaliumsulfat, -nitrat, -acetat, -oxalat viel stärker schwächend auf Emulsin wirken, als auf das Pankreasferment. Blausäure wirkt auf die Sauerstoff entbindende Kraft des Emulsins und Pankreatins in gleicher Weise hemmend ein; eine Einwirkung derselben auf die specifische Fermentwirkung in ungünstigem Sinne war dagegen nicht zu erkennen. Hydroxylamin scheint ein starkes Gift zu sein für die Fähigkeit, Sauerstoff zu entbinden, es wirkt am stärksten hemmend auf Diastase und etwas schwächer auf Emulsin; das Pankreasferment erscheint am widerstandsfähigsten. Die specifische Fermentwirkung wird durch das Hydroxylamin nicht beeinträchtigt. Cyanamid vermochte beim Emulsin die Sauerstoffabscheidung in Stärke von 0,2 Proc., beim Pankreatin in solcher von 0,166 Proc. zugefügt etwa um die doppelte Zeit zu verzögern.

Die specifische Fermentwirkung wurde nicht beeinträchtigt. Das Gleiche gilt vom Cyanmethyl, welches auch die specifische Fermentwirkung nicht schwächt. Die Homologen der *Blausäure* wirken demnach in demselben Sinne wie diese, wenn auch viel schwächer, auf die Sauerstoffabscheidung der Fermente ein.

Arminius Bau[1]) wies in einer Untersuchung über die *Physiologie der Monilia candida* nach, dafs dieselbe Invertin nicht abzuscheiden und *Maltose* und *Rohrzucker* als solche zu vergähren vermag. In *Bierwürzen* erzeugt sie eine anfangs ziemlich lebhafte, später aber schleppend verlaufende Gährung, welche in hoch concentrirten Würzen hinter der des Saccharomyces cerevisiae zurückbleibt, in schwächer concentrirten aber weiter als die Hefe geht. Ein Extractgehalt von 9 bis 10 Proc., ein Maltosegehalt von ca. 7 bis 8 Proc. bezeichnen die Grenze. Durch flüchtige Stoffwechselproducte wird die Gährung beeinträchtigt. Diese kann ferner durch dieselben sogar in Würzen von höherem Extractgehalt ganz zum Stillstand kommen, sie wird aber durch die Monilia wieder weitergeführt, wenn jene flüchtigen Producte durch Destillation entfernt werden. Besonders in höher concentrirten Würzen wird anfangs nur Zucker vergohren und erst, wenn dieser der Hauptmenge nach verschwunden, werden die übrigen Kohlenhydrate der Bierwürze zerlegt, und zwar in geeigneter Verdünnung vollständig. Aufser echtem Zucker vergährt die Monilia noch *Isomaltose* und durch Diastase erzeugtes *Dextrin*. An Substanzen, welche direct oder nach dem Invertiren mit Salzsäure Fehling'sche Lösung reduciren, bleiben in den Würzen nach dem Verschwinden der Kohlenhydrate die Hopfengerbsäure und der Gerstengummi zurück. Die Monilia äufsert in dem von den Kohlenhydraten befreiten Biere noch ein lebhaftes Wachsthum, ohne aber Gährung zu erregen. Während die mit dem Saccharomyces cerevisiae vergohrenen Biere beim Kochen Eiweifsflocken abschieden, blieb das Moniliabier beim Erhitzen blank und wurde höchstens bei starkem Eindampfen nach dem Erkalten glutintrübe. Der Moniliapilz

1) Chem. Centr. 1892b, 926.

scheint demnach auf Eiweiſs in anderer Weise einzuwirken als die Hefe.

Manfred Bial[1]) berichtete über die *diastatische Wirkung des Blut- und Lymphserums.* Er fand, daſs in dem *Serum* des Blutes und der Lymphe von Thieren (Hunden und Rindern) ein diastatisches *Ferment* enthalten ist, während in den rothen Blutkörperchen ein solches nicht nachzuweisen ist, indem die mit 0,8 procentiger Kochsalzlösung ausgewaschenen Körperchen keine Fermentwirkung auf Stärke zeigen. Dieses diastatische Ferment des Lymph- und Blutserums unterscheidet sich von dem des Speichels, des Pankreas und der gekeimten Gerste dadurch, daſs es *Stärke* in *Dextrose* und nicht in Maltose oder Dextrin verwandelt. Die Menge der hierbei entstehenden Dextrose ist annähernd dieselbe wie die durch Kochen der Stärke mit Salzsäure sich bildende. Bei nicht maximaler Saccharification wird neben dem Traubenzucker Dextrin gefunden. Auch Maltose und Achroodextrin werden durch das diastatische Ferment des Blutserums gespalten. Glycerin beeinträchtigt die Wirkung dieses Fermentes. Bei Anwesenheit von Glycerin werden Stärke und Achroodextrin nur unvollkommen umgewandelt, die Maltose kaum merklich angegriffen. — In einer weiteren Untersuchung[2]) über das *diastatische Ferment des Blutes* weist der Genannte nach, daſs auch das menschliche Blut eine zuckerbildende Wirkung besitzt, daſs aber dasselbe bei weitem schwächer diastatisch wirkt wie das Blut gewisser Thiere. Ebenso wie das diastatische Ferment des Thierblutes verwandelt das aus menschlichem Blute die *Stärke* in Traubenzucker, woneben aber auch Dextrine sich finden, und es unterscheidet sich also gleich jenem in seiner Wirksamkeit von den saccharificirenden Fermenten der keimenden Gerste, des Speichels wie des Pankreas. Auch besitzt das menschliche Blut, ebenso wie das einiger Thiere, die Fähigkeit, *Maltose* in Dextrose umzuwandeln. Dagegen besitzt das Blut des neugeborenen Menschen gar keine oder nur äuſserst geringe dia-

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 82; Ber. (Ausz.) 1892, 647. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 1021.

statische Wirksamkeit, und ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei den Thierföten. Auch bei diesen ist dessen diastatische Wirksamkeit stets geringer als wie bei dem erwachsenen Thiere, zudem liefs sich feststellen, dafs das Blut der Thiere bei zunehmendem Alter ein immer steigendes Saccharificationsvermögen erlangt.

H. W. Conn [1]) berichtete über die *Isolirung eines Labfermentes aus Bacterienculturen.* Bekanntlich erzeugen gewisse in Milch wachsende Bacterien ein labähnliches und ein proteolytisches Ferment. Zur Gewinnung des Labfermentes wird der Versuchsmikroorganismus in sterilisirte Milch geimpft und ca. 14 Tage darin wachsen lassen, worauf man mit etwas sterilisirtem Wasser schüttelt, um das Geronnene zu zertheilen und das Lab aufzulösen. Man filtrirt die Masse durch Porzellanfilter und schlägt die löslichen Fermente durch Alkohol nieder. Beim Sättigen des Filtrats mit Kochsalz scheidet sich das Labferment auf der Oberfläche als weifser Schaum ab, welcher abgeschöpft und durch Dialyse vom Kochsalz getrennt wird. Der getrocknete Schaum giebt keine Biuretreaction. Alle Gelatine verflüssigenden Bacterienarten lieferten ein solches Labferment und es scheint, als ob dasselbe beim Wachsen der Mikroorganismen bei mäfsig niedriger Temperatur (20°) besonders reichlich erzeugt werde, wogegen das proteolytische Ferment sich bei Bruttemperatur in gröfserer Masse bildet. Je nach der Dauer der Einwirkung wird das Labferment bei 63 bis 75° zerstört.

W. Sigmund [2]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Beziehungen zwischen fettspaltenden und glycosidspaltenden Fermenten.* Anschliefsend an Seine Versuche [3]) über fettspaltende Fermente im Pflanzenreiche untersuchte Er einmal die fettspaltende Wirkung solcher ölhaltiger Pflanzensamen, welche zugleich auch ein glycosidspaltendes Ferment enthalten, aufserdem liefs Er ölhaltige Samen, die ein solches Ferment nicht enthalten, theils in Form von wässerigen Extracten und Emul-

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 723. — [2]) Monatsh. Chem. 13, 567. — [3]) JB. f. 1890, 2324 f.

sionen, theils in Form eines aus denselben isolirten, ein Fett zerlegendes Ferment enthaltenden Körpers auf Glycoside einwirken. Als Versuchsobjecte der ersteren Reihe dienten Ihm die Samen des schwarzen und weifsen Senfs, sowie der Mandeln, deren glycosidspaltende Fermente, das *Myrosin* und das *Emulsin*, auf Fette zur Wirkung gebracht wurden. Für die zweite Versuchsreihe wurden die Samen von Brassica Napus, annua, Cannabis sativa und Papaver somniferum, sowie als Glycoside Amygdalin und Salicin benutzt. Zur Gewinnung des Myrosins wurden die zerriebenen Senfsamen mit der dreifachen Menge Wasser gemischt, 12 bis 14 Stunden lang in Ruhe gelassen, der klare, wässerige Extract mit Alkohol gefällt, filtrirt, der Niederschlag mit jenem gewaschen und bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Zur Darstellung des Emulsins wurden süfse Mandeln 10 bis 12 Stunden lang mit der zweifachen Menge Wasser ausgezogen, der filtrirte Extract mit Essigsäure gefällt, filtrirt, dem Filtrat Alkohol zugesetzt und der entstandene Niederschlag mit diesem ausgewaschen, sowie bei 40° getrocknet. Aus den Versuchen ging hervor, dafs ausgesprochen glycosidhaltende Fermente, wie Emulsin und Myrosin, im Stande sind, auf *Fette* zerlegend einzuwirken, ferner dafs umgekehrt gewisse ölhaltige Pflanzensamen, wie Sommerraps, Hanf und Mohn, in welchen ein specifisch glycosidspaltendes Ferment bis jetzt nicht nachgewiesen wurde, in Form ihrer wässerigen Extracte, ihrer Emulsionen und des aus ihnen isolirten Fermentes, Glycoside, speciell Amygdalin und Salicin, zu spalten vermögen. Dies zeigt der deutliche Nachweis der Spaltungsproducte derselben trotz Anwendung des Antisepticums, also der Ausschliefsung eines organisirten Fermentes, sowie ferner der Umstand, dafs durch Kochen die zerlegende Wirkung auf die genannten Glycoside entweder ganz aufgehoben wurde, oder doch erst nach mehrtägiger Einwirkung eintrat, während unter normalen Verhältnissen bereits nach 24 Stunden eine Spaltung des Amygdalins und Salicins nachgewiesen werden konnte. Aus weiteren Versuchen ging dann noch hervor, dafs auch das thierische fettspaltende Enzym im ganz frischen Zustande glycosidspaltend wirkt. Es sind also die Fermente, die bis jetzt

ausschliefslich als glycosidspaltend angesehen wurden, nicht nur im Stande, ätherartige Verbindungen, wie es die Glycoside sind, zu spalten, sondern auch wirkliche zusammengesetzte Aether oder Ester, wie es die Fette sind, zu zerlegen; und umgekehrt die bisher als specifisch fettzerlegend angesehenen Fermente vermögen nicht nur wirkliche Ester, sondern auch esterartige Verbindungen, wie die Glycoside, zu spalten.

G. Daccomo und P. L. Tommasoli[1]) isolirten *ein die Verdauung förderndes Ferment aus der Pflanze Anagallis arvensis* in folgender Weise: Die Pflanze wurde fein zerschnitten, mit dem doppelten Gewicht destillirten Wassers fein zerrieben, der Saft von der festen Masse abgeprefst und diese sodann nochmals mit Wasser extrahirt. Die so erhaltene, trübe, grünlich gefärbte wässerige Lösung, welche deutlich die Reactionen der Albuminoïde und Peptone, sowie mit absolutem Alkohol einen Niederschlag von braunen, voluminösen Flocken gab, wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade bei 45 bis 50° concentrirt und nun durch Zusatz des zehnfachen Volumens an absolutem Alkohol gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde durch zweimaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, und das Product, nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, auf diese Weise in Gestalt einer weifsen, amorphen, zerreiblichen, in Wasser sehr leicht löslichen Masse erhalten, welche einen an Sauerteig erinnernden Geruch zeigte. Beim Verbrennen auf dem Platinblech hinterläfst dieselbe eine nicht unbeträchtliche Menge Asche (11,22 Proc.). Nach der Elementaranalyse enthält die Substanz 50,33 Proc. Kohlenstoff, 7,14 Proc. Wasserstoff, 13,86 Proc. Stickstoff und 2,89 Proc. Schwefel. Eine weitere Reinigung der Verbindung durch Behandeln ihrer wässerigen Lösung mit Bleiacetat hatte nur wenig Erfolg. Dieselbe giebt in wässeriger Lösung mit Millon's Reagens einen Niederschlag und mit alkalischer Kupfersulfatlösung eine sehr schöne blauviolette Färbung. Mit Bleiacetat, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, sowie mit Jodkalium-Quecksilberjodid giebt

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 16, 20.

sie keine Niederschläge. Die Verbindung wandelt ferner Fibrin in Pepton um und ist hiernach ein Ferment; auf Stärke übt sie keine Wirkung aus. Sie scheint sich sehr leicht zu verändern und mit der Zeit ihr Gährungsvermögen zu verlieren.

Mussi [1]) berichtete über *ein neues peptisches Ferment, Cradine*, welches aus den Blättern und Stengeln von *Ficus canica* gewonnen wird. Dieselben enthalten einen weifsen, in Wasser nur wenig löslichen Saft und der in diesem unlösliche, in verdünnten Säuren lösliche Rückstand desselben enthält das neue Ferment. Dasselbe wirkt bei Gegenwart von Salzsäure viel energischer als Pepsin, ist auch in alkalischer Lösung wirksam, aber nur auf Eiweifs und nicht auf Kohlenhydrate, wobei Peptone entstehen.

Von der Firma Mosquera-Julia Food u. Co. in Detroit [2]) wird ein *pflanzliches Pepsin*, *Bromelin* genannt, aus Bromeliaceen, besonders *Ananas*, bereitet. Der filtrirte und bei 45° im Vacuum eingedampfte Ananasextract wird dialysirt und das Ferment mit Chlornatrium gefällt. Man löst es von Neuem und trocknet dann die Lösungen. Das Ferment ist in Wasser leicht löslich, schmeckt angenehm säuerlich und peptonisirt *Eiweifs*; an Stelle des isolirten kann man hierfür auch Ananassaft direct verwenden. Durch dreistündiges Erwärmen von 4 kg zerhacktem, magerem Fleisch mit 450 ccm Ananassaft und 450 ccm Wasser unter häufigem Umrühren auf 45 bis 50° gewinnt man einen gleichmäfsigen Brei, in welchem die Eiweifsstoffe des Fleisches *peptonisirt* sind. Die Masse wird in wenig Wasser gelöst, colirt und bei 60° eingedampft.

G. Tammann [3]) veröffentlichte eine Untersuchung über *die Reactionen der ungeformten Fermente*, deren Resultate sich in folgenden Sätzen zusammenfassen lassen: Die ungeformten Fermente beschleunigen, wie die katalytisch wirkenden Säuren, hydrolytische Reactionen, unterscheiden sich aber von diesen in charakteristischer Weise. Die Säuren beschleunigen *alle* Hydrolysen, die Fermente nur wenige. Wird eine Hydrolyse von einer

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 443. — [2]) Daselbst, S. 482. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 271.

Säure beschleunigt, so wirken alle anderen Säuren ebenfalls in diesem Sinne. Die Wirkung, welche ein bestimmtes Ferment ausübt, wird in der Regel durch andere Fermente nicht ebenso hervorgerufen. Die Reactionen der ungeformten Fermente sind im Gegensatz zu denen der Säuren unvollständig, weil das Ferment sich während derselben in eine nicht wirksame Modification umwandelt. Diese Umwandlung ist in der Regel früher vollendet, als die Fermentreaction zu Ende geht. Bei diesen Fermentreactionen unterscheidet Tammann solche, die in homogenen, und solche, die in heterogenen Systemen vor sich gehen. Als Fermentreactionen in homogenen Systemen bezeichnet Er jene, bei denen am Anfang wie am Ende der Reaction der einer Spaltung unterliegende Stoff und die Spaltungsproducte in Lösung sind. Bei den Reactionen in heterogenen Systemen sind zwei Arten der Heterogenität zu unterscheiden, nämlich 1. das System ist bei Beginn der Reaction heterogen: das Ferment wirkt auf einen unlöslichen Stoff und spaltet diesen in lösliche Spaltungsproducte; oder 2. das System ist bei Beginn der Reaction zwar homogen, wird aber im Verlauf derselben heterogen; das Ferment spaltet einen gelösten Stoff in Spaltungsproducte, die theils gelöst, theils sich als Gase oder Niederschläge aus der Flüssigkeit abscheiden. Alle diese Fermentreactionen sind unvollständig, der Endzustand derselben ist kein Gleichgewichtszustand. Die als Ursache davon schon oben bezeichnete Umwandlung der wirksamen Modification der Fermente in eine unwirksame, die Lähmung derselben, wird durch die Spaltungsproducte veranlafst, doch kommt nicht diesen ausschliefslich jene Eigenschaft zu. Die unwirksame Fermentmodification ist nur unter den Bedingungen des Endzustandes existenzfähig; werden diese verändert, so kann die Reaction weiter verlaufen. Erhöhung der Temperatur, Verdünnen oder Fortschaffung der Spaltungsproducte veranlassen die Rückbildung der wirksamen stabilen Modification aus der unwirksamen. Durch Erniedrigung der Temperatur, Concentrirung oder Vermehrung der Spaltungsproducte kann die Reaction nicht von Neuem in Gang gebracht werden. Bei Temperaturen oberhalb der des Maximums der Endzustände

macht sich sehr merklicher Weise eine zweite Reaction, der das Ferment unterliegt, geltend. Diese ist, im Gegensatz zu der Umwandlung des Ferments in seine labile Modification, nicht umkehrbar.

L. de Jager[1]) versuchte, die *Wirkungsart der ungeformten Fermente* zu erklären. Er hält die *Enzyme* nicht für bestimmte chemische Körper, sondern für physikalische Modificationen anderer Stoffe, die indifferent sein können; sie erlangen durch einen eigenthümlichen Schwingungszustand ihrer Moleküle die Fähigkeit, fermentative Wirkungen auszuüben, wozu nicht nöthig ist, dafs sie den zu fermentirenden Körper berühren. Selbst durch Aether und Luft konnte die diastatische Wirkung des Pankreas auf Stärkelösungen übertragen werden.

Claudio Fermi[2]) berichtete über die *tryptischen Enzyme der Mikroorganismen* im Anschlufs an Seine früheren Untersuchungen[3]) über die Leim und Fibrin lösenden Fermente der Mikroorganismen; Er wies nach, dafs von den Mikroben aufser den Fermenten andere Proteïnkörper nicht ausgeschieden werden. Von 18 Bacterienenzymen verloren acht bei 50 bis 55°, drei bei 55 bis 60°, ein bei 60 bis 65° und sechs bei 65 bis 70° ihre Wirksamkeit. Im Allgemeinen behalten die Bacterienenzyme, wie auch das *Trypsin*, ihre Wirksamkeit auch in einer Stickstoff-, Kohlensäure-, Kohlenoxyd-, Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffatmosphäre. Nur wenige Bacterienfermente wirken in sichtbarer Weise auf *Fibrin*, dagegen wurde eine Einwirkung auf Hühnereiweifs und Caseïn nicht bemerkt. Die Wirkung auf Gelatine bei Gegenwart von Säuren ist je nach der Natur derselben verschieden. Ein Mikroorganismus, welcher ein bei Gegenwart von Säuren fibrinlösendes Ferment, wie das Pepsin, bildet, wurde nicht aufgefunden. Bezüglich der Fermentabsonderung der Mikroben wies Fermi nach, dafs dieselbe durch gewisse Mittel (Carbol- und Salicylsäure, anorganische Säuren, Alkalien, Antipyrin, Chinin u. s. w.) mit oder ohne gleichzeitige Beschränkung

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 339. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 218; 1892b, 76. — [3]) Daselbst 1890a, 337; 1891b, 87.

des Wachsthums beeinträchtigt oder auch ganz verhindert wird. Wahrscheinlich üben die proteolytischen Fermente im Gegensatz zu den Toxinen keinen schädlichen Einfluſs im thierischen Organismus aus. Des Weiteren wies Obiger darauf hin, daſs zwischen den Proteïnkörpern und den Enzymen keine scharfen, chemischen Unterschiede bestehen, da die Angabe, daſs erstere durch längere Behandlung mit Alkohol unlöslich werden, letztere aber nicht, unrichtig ist. Zur Isolirung der Bacterienfermente benutzte Derselbe die Fähigkeit des *Bacillus prodigiosus* und *pyocyaneus*, in 1 Proc. Ammoniumphosphat, 0,1 Proc. saures Kaliumphosphat, 0,02 Proc. Magnesiumsulfat und 4 bis 5 Proc. Glycerin enthaltenden Nährlösungen das *proteolytische Ferment* abzuscheiden. Diese Culturen wurden nach einer Woche durch ein Chamberlandfilter filtrirt, die Filtrate im Vacuum eingedampft, die Fermente mit Alkohol niedergeschlagen und aus dem Niederschlage die Salze durch Dialyse entfernt. Eine Ausscheidung von Eiweiſskörpern auſser den Enzymen durch die Bacterien wurde hierbei nicht nachgewiesen. Alle untersuchten Fermente gehen, ebenso wie das *Pepsin*, *Trypsin* und *Ptyalin* und alle anderen bekannten Fermente, bei 70° zu Grunde. Jeder Mikroorganismus scheidet ein besonderes proteolytisches Ferment aus. Eine Beziehung zwischen dem Widerstande des Fermentes gegen die Erhitzung und der Widerstandsfähigkeit der dem Ferment angehörenden Mikroben selbst wurde nicht gefunden. Die Fermente der Vibrionen sind am widerstandsfähigsten gegen die Wärme. Ebenso ist auch eine directe Beziehung zwischen der Energie des Fermentes und seiner Widerstandsfähigkeit gegen Wärme nicht bemerkbar. Ebensowenig wie das Pepsin, Trypsin und Invertin sind auch die proteolytischen Fermente dialysirbar. Sie üben ihre Wirkung ohne sichtbaren Unterschied aus bei Sauerstoffzutritt, wie auch in Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff; dagegen macht *Schwefelwasserstoff* das energische Ferment des Bacillus prodigiosus unwirksam und schädigt dasjenige des Bacillus pyocyaneus wie das Ferment der Cholerabacillen. Trypsin wird von keinem der Gase unwirksam gemacht. Im trockenen Zustande ertragen die Enzyme höhere Temperaturen

wie die Sporen, während sie im feuchten Zustande dagegen viel empfindlicher sind als jene. Die Fermente der Bacterien sind gegen *Caseïn* und flüssiges *Blutserum* unwirksam, dagegen vermögen einige Fibrin zu lösen, die meisten auch starres Blutserum. Die Fermente des Bacillus prodigiosus, pyocyaneus, subtilis, Finkler-Prior und Milleri wirken auf starre Gelatine in Gegenwart aller Säuren mit Ausnahme von Schwefelsäure ein, das Milzbrandferment wirkt darauf bei Gegenwart aller Säuren mit Ausnahme von Salpetersäure und Citronensäure, dasjenige des Tetanus bacillus nur bei Gegenwart von Buttersäure, Citronensäure und Essigsäure, und das der Cholerabacillen nur bei Gegenwart von Salzsäure und Essigsäure. Essigsäure, Milchsäure, Salzsäure, Buttersäure, Ameisensäure und Aepfelsäure stören also die Wirkung der Fermente am wenigsten, Salpetersäure und Schwefelsäure am stärksten. Bei Gegenwart von Essigsäure wirken sämmtliche Fermente, bei der von Schwefelsäure keins. Auf starrer Gelatine ist der schädigende Einfluſs der Säuren für die Enzyme stärker als auf flüssiger. Auf Fibrin wirkt keins der Bacterienfermente bei Gegenwart von Säuren ein. Ein Pilz, welcher analog dem Pepsin ein fibrinlösendes Ferment bei Gegenwart von Säuren ausscheidet, fand sich nicht. Die nicht fermentbildenden Bacterien, also das lebende Protoplasma allein, können die Gelatine nicht direct zersetzen und ungelatinirbar machen. Bezüglich der Nährböden, auf welchen die Bacterien ihr proteolytisches Ferment absondern, wies Fermi nach, daſs auch Ammoniumphosphat, Ammoniumsuccinat und andere *Ammoniumsalze* bei Gegenwart von Glycerin oder Zucker Fermente heranbilden können. Mannit und Milchsäure thun es nicht bei allen Mikroben. Nährsalzglycosidlösungen bilden ebenfalls für einige Bacterien einen günstigen Nährboden, aber der Bacillus pyocyaneus wächst darauf sehr schlecht. Auf Salicin, Inulin und Saponin war das Wachsthum am besten, auf Aesculetin am schlechtesten. Auf Jalapin und Gummi wachsen die Mikroben gar nicht. Auf den Glycosiden sondert nur der *Bacillus subtilis* ein Ferment ab; das Gleiche gilt für den Bacillus pyocyaneus auf Asparagin, welches, ebenso wie Acetamid und Propylamin,

das Bacterienwachsthum nicht zu fördern vermag. Bei ihrer Fermentabsonderung scheinen die Bacterienzellen ihre Form nicht zu ändern. Die grofse Mehrzahl der Enzyme sind keine Toxine und umgekehrt. Die *Toxalbumosen* und Enzyme nähern sich mehr dem lebenden Protoplasma, als den gewöhnlichen chemischen Stoffen; erstere sind auch wahrscheinlich keine einfache Zersetzungsproducte des Eiweifses.

In einer Untersuchung über *schleimbildende Bacterien* giebt Marpmann[1]) eine Zusammenstellung einiger Arbeiten über schleimbildende Bacterien. Danach giebt es Bacterien, welche den Schleim aus ihren eigenen Körpern absondern (Zoogloeamassen) und wieder solche, welche den Schleim aus Kohlenhydraten bilden (wie der *Leuconostocus*). Die ab und zu in den Apotheken vorkommenden schleimigen, „destillirten“ Wässer, namentlich die auf künstlichem Wege durch Schütteln von ätherischen Oelen und Magnesia usta mit Regenwasser oder Brunnenwasser hergestellten, wie Aqua Menthae piperit. und crisp., erhalten ihre manchmal nach drei- bis sechswöchentlichem Stehen eintretende fadenziehende Beschaffenheit durch einen langen Bacillus. Auch bei der Essigbildung finden sich schleimigmachende Bacillen. Das Schleimigwerden der Milch wird nicht nur von dem Bacillus viscosus, sondern auch noch durch gewisse Mikrococcen, durch die Duclaux'schen Actinobacterarten, durch den Kartoffelbacillus und endlich auch durch zwei von Laer aus Bier und Bierwürze isolirte Bacillen hervorgerufen. Ueber die chemische Natur der fadenziehenden Substanz ist nichts Sicheres bekannt. Für die Zuckerindustrie ist die durch den Leuconostoc. mesenter. bewirkte schleimige Gährung des *Zuckers* von grofser Wichtigkeit. Die schleimige Masse besteht da aus Cellulose, wogegen der durch andere Gährungen gebildete Schleim dem Dextrin nahe steht (die Viscose). Auch bei der Buttersäuregährung in den Zuckerraffinerien bilden sich Schleimmassen. Hierher gehört ferner noch der Schleimflufs der Laubbäume. Wahrscheinlich sind auch

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 393.

die am Schleimigwerden der Infusa betheiligten Mikroorganismen identisch mit dem einen oder dem anderen der bereits bekannten Mikroorganismen.

Alkaloïde; Bitterstoffe.

a) Alkaloïde.

A. Ladenburg[1]) berichtete über das *Isoconiin*, ein mit dem Coniin anscheinend in eigenthümlicher Weise stereoïsomeres Alkaloïd. Er erhielt es bei der Destillation von salzsaurem Coniin mit einem Viertel von dessen Gewicht Zinkstaub, unter Zusatz von wenigen Tropfen Wasser. Von gleichzeitig gebildetem Conyrin wurde es durch Ueberführung ins Nitrosamin, von unverändertem Coniin durch Behandeln der Platindoppelsalze mit einem Gemisch von 2 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol getrennt, worin das Coniinsalz leicht, das Isoconiinsalz nicht löslich war. Die Ausbeute betrug 25 Proc. vom verwendeten Coniin. Das Isoconiin, $C_8H_{17}N$, steht in seinen physikalischen Eigenschaften dem Coniin sehr nahe. Es siedet unter 750,5 mm Druck bei 164,5°; das spec. Gewicht wurde bei 0° zu 0,8595, bei 20° zu 0,8425 gefunden; das Drehungsvermögen zu +8,19°, demnach etwa $5^1/_2$° geringer als dasjenige des Coniins. In Wirklichkeit ist aber dieses Vermögen vielleicht noch etwas geringer, da das Isoconiin bei der Abscheidung aus seinen Salzen oder bei der Salzbildung zu einem kleinen Theile immer wieder in gewöhnliches Coniin übergeht. Das *Hydrochlorid* des Isoconiins, $C_8H_{17}N.HCl$, schmolz bei 216 bis 217° (1° niedriger als salzsaures Coniin). Das *Platinsalz*, $(C_8H_{17}N)_2.H_2PtCl_6$, bildete bei 168° schmelzende Krystalle, die nach Milch rhombisch waren. — *Inactives* (synthetisches) *Coniin* lieferte beim Erhitzen seines Hydrochlorids mit Zinkstaub ein Destillat, aus dem nach Abscheidung des Conyrins ein in Aetheralkohol unlösliches Platinsalz (abgesehen von etwas Platinsalmiak) nicht erhalten wurde. —

[1]) Berl. Akad. Ber. 1892, II, 1057 bis 1067.

Zum Vergleich wurden auch die Hydrochloride des α-Pipecolins und des hieraus durch Spaltung mit Weinsäure dargestellten rechts-α-Pipecolins [1]) der Destillation mit Zinkstaub unterworfen. Die derart aus dem *inactiven α-Pipecolin* gewonnene Base unterschied sich nur sehr wenig von der Ausgangssubstanz; durch das Nitrosamin gereinigt, gab sie ein bei 208 bis 210° schmelzendes *Hydrochlorid* und ein in Tafeln krystallisirendes, bei 201 bis 203° schmelzendes *Platinsalz*. Das *rechts-α-Pipecolin*, welches im Decimeterrohr einen Drehungswinkel von 29,29° zeigte, und dessen *Platinsalz* in durchsichtigen Prismen oder seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 193,5° krystallisirte, lieferte eine Base: $C_6H_{13}N$ *(rechts-Iso-α-pipecolin)*, die, aus ihrem Nitrosamin abgeschieden, im Decimeterrohr nur um 26,3° drehte und ein *Platinsalz*, $(C_6H_{13}N)_2 . H_2PtCl_6$, in trüben Prismen oder in Warzen vom Schmelzpunkte 203° ergab [2]). — Die hier beobachteten Isomerieerscheinungen, die allerdings bei den inactiven Basen noch zweifelhaft sind, glaubt Ladenburg, ebenso wie die bei den Piperidincarbonsäuren auftretenden [3]), durch *Asymmetrie des Stickstoffs* erklären zu dürfen, der zufolge der Iminwasserstoff nicht in der Ebene des Piperidinringes liege und also zu dem an den Kohlenstoffkern des letzteren gebundenen Radicale entweder in Cis- oder in Transstellung sich befinden könne. Die Isomerie würde hier demnach ähnlich wie bei den Oximen sein.

O. Hesse [4]) konnte das von Ihm beschriebene *Cincholin* [5]) bei einer neuerdings vorgenommenen Verarbeitung von *Chinarinden* nicht wieder gewinnen; Er ist der Ansicht, dafs diese Base aus dem früher benutzten Extractionsmittel stammte. Das *Oxalat* Seines Cincholins fand Er mit demjenigen übereinstimmend, welches Er aus der von 236 bis 240° übergehenden Hauptfraction der von Weller [6]) erhaltenen *Paraffinölbasen* darstellen konnte. Dieses in Blättern krystallisirende Salz zeigte die Zusammensetzung $(C_{10}H_{21}N)_2 . C_2H_2O_4$; die freie *Base* hatte den

---

[1]) Vgl. die im JB. f. 1888, 1024 angeführte Abhandlung aus den Ann. Chem. — [2]) Einige Daten sind in einer 1893 erschienenen Arbeit etwas abgeändert. — [3]) Dieser JB., S. 1810. — [4]) Ann. Chem. 271, 95 bis 100. — [5]) JB. f. 1882, 1106. — [6]) JB. f. 1887, 2688.

der Formel $C_{10}H_{21}N$ entsprechenden Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Das Cincholin gehört sonach offenbar der Piperidinreihe an. Das Hydrochlorid wollte nicht wieder krystallisiren, auch die anderen untersuchten Salze waren unkrystallisirbar. — Die von Hesse früher[1]) als *Hygrin* bezeichnete und als homolog mit Chinolin aufgefaſste Base ($C_{12}H_{13}N$) entstammte, wie es scheint, ebenfalls dem damals zur Extraction benutzten *Braunkohlentheeröl*; denn bei Anwendung eines anderen Lösungsmittels konnte sie weder aus Truxillo- noch aus Javacoca wieder isolirt werden[2]). Sie wird deshalb jetzt *Fluorolin* genannt.

A. Pinner und R. Wolffenstein[3]) behandelten in einer dritten Mittheilung über *Nicotin*[4]) hauptsächlich Umwandlungen des *Oxynicotins*. Bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen mit der achtfachen Menge rauchender Salzsäure auf 140° ergab dieses neben einem basischen Harz eine mit Wasserdampf flüchtige Base, $C_{10}H_{14}N_2O$, *Pseudonicotinoxyd* genannt, als ein in Wasser leicht lösliches, an der Luft sich roth färbendes und verharzendes Oel. Das *salzsaure Pseudonicotinoxyd*, $C_{10}H_{14}N_2O . 2HCl$, krystallisirte aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkte 192° und lieferte ein *Platindoppelsalz*, $C_{10}H_{14}N_2O . H_2PtCl_6$, in Nädelchen, die sich bei 120° zersetzten, sowie ein *Quecksilberdoppelsalz* als weiſsen Niederschlag, der bei 212° schmolz. Bei der Destillation des Pseudonicotinoxyds für sich entstand unter Abspaltung von Wasser das bei 265 bis 275° übergehende *Dehydronicotin*, $C_{10}H_{12}N_2$, ein in Wasser wenig lösliches Oel, das übrigens noch nicht analysenrein gewonnen wurde. Es gab ein bei 208° schmelzendes *Pikrat*, in schlecht ausgebildeten, kleinen Prismen, und ein orangefarbiges *Platinsalz*, das bei 260° noch nicht schmolz. Pseudonicotinoxyd und Dehydronicotin verhielten sich nach Versuchen von Heinz pharmakologisch dem Nicotin ähnlich, nur wirkte die erstgenannte Base viel schwächer. — Durch Erhitzen mit warm gesättigter Barytlösung auf 140° wurde das *Oxynicotin* ($C_{10}H_{14}N_2O$ — nicht $C_{10}H_{12}N_2O$), unter Bildung von Ammoniak und von

[1]) JB. f. 1887, 2174 f. — [2]) Vgl. JB. f. 1891, 2109. — [3]) Ber. 1892, 1428 bis 1433. — [4]) JB. f. 1891, 2090 f.

Harz, in *Nicotin* zurückverwandelt, dessen *Platinsalz* in orangefarbigen Prismen, $C_{10}H_{14}N_2 . H_2PtCl_6 . H_2O$, krystallisirte. — *Nicotindibenzylchlorid* wurde als glasartige Masse erhalten; dessen *Platindoppelsalz* und das entsprechende *Pikrat*, $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_7)_2 . [OC_6H_2(NO_2)_3]_2$ [1]), bildeten gelbe, amorphe Niederschläge. Bezüglich des *Nicotindimethyljodids* fanden sich die Angaben von Stahlschmidt [2]) bestätigt.

In einer vierten Mittheilung berichtete A. Pinner [3]) über *Bromderivate des Nicotins*, die Er in Gemeinschaft mit Röwer untersucht hat. Durch Behandeln von Nicotin, das in 5 bis 6 Thln. 80- bis 90procentiger Essigsäure gelöst war, mit der $3^1/_2$- bis 4fachen Menge Brom, und zwar mit seinem 4- bis 5fachen Gewicht an Essigsäure verdünnt, wurde ein bereits von Huber [4]), Cahours und Etard [5]), sowie vielleicht auch Laiblin [6]) beobachtetes *Perbromid* erhalten, das in monosymmetrischen, rothen Prismen oder gelbrothen, flachen Nadeln krystallisirte, in kaltem Wasser sehr wenig löslich war und bei 163° schmolz. Die zu Grunde liegende Base, zunächst als *Dibromdehydronicotin* bezeichnet, hat sich bei weiteren Untersuchungen indessen als sauerstoffhaltig herausgestellt, entsprechend der Formel $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$, und wird deshalb in der fünften Mittheilung (1893) *Dibromcotinin* benannt. Sie bildete ein leicht lösliches *Hydrobromid*, ein *Platindoppelsalz* in gelben, schwer löslichen Nadeln, die sich oberhalb 200° braun färbten, ein *Pikrat* in Prismen vom Schmelzpunkte 180°. — Durch 10- bis 12stündiges Erwärmen einer Lösung von 10 g Nicotin in 25 g 20procentiger Bromwasserstoffsäure mit 25 g Brom im Wasserbade entstand *bromwasserstoffsaures Dibromdioxydehydronicotin*, $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HBr$, eine Verbindung, die in unreinem Zustande schon Laiblin [6]) in Händen gehabt hat; sie schied sich in farblosen Prismen oder Nadeln ab, die in kaltem Wasser schwer löslich waren und bei etwa 200° sich zu zersetzen begannen. Die freie Base, $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$, in der oben erwähnten,

---

[1]) Im Original versehentlich $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_7)_2 . 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$ formulirt. — [2]) JB. f. 1854, 499. — [3]) Ber. 1892, 2807 bis 2821. — [4]) JB. f. 1864, 439. — [5]) JB. f. 1880, 953. — [6]) Daselbst, S. 950 f.

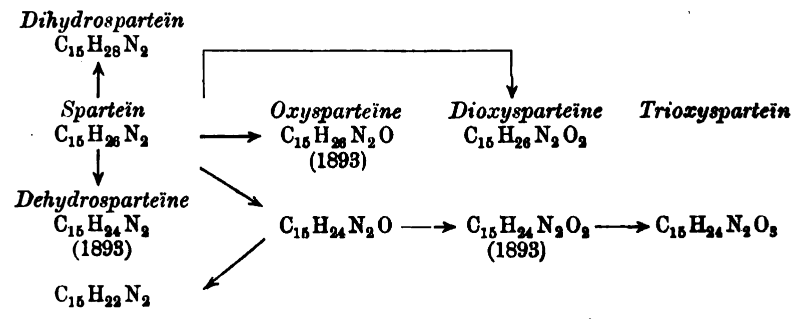
fünften Mittheilung als *Dibromcotinin* bezeichnet, bildete schwer lösliche Krystallkörnchen, die bei 196° schmolzen; sie löste sich nicht nur in Säuren, sondern auch in Alkalien. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium gab sie Nicotinsäure. — Das Dibrom(monoxy)dehydronicotin (Dibromcotinin) lieferte beim Kochen mit Barytwasser, neben einem mit Wasserdampf nicht flüchtigen stickstoffhaltigen Körper, Oxalsäure und Methylamin, dessen Menge einem Atom Stickstoff entsprach. Die Formel des *Nicotins* wird demnach zu $C_5H_4N-C_4H_7NCH_3$ aufgelöst.

F. B. Ahrens [1]) gab in einer weiteren Mittheilung über *Sparteïn* [2]) zunächst die nähere Beschreibung einiger Verbindungen des *Oxysparteïns* [3]). Das *Hydrochlorid* trat aufser in den beschriebenen grofsen Krystallen, deren Zusammensetzung jetzt, berichtigend und ergänzend, zu $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.4H_2O$ angegeben wird, in feinen Nadeln, $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.H_2O$, auf. Das *Hydrobromid* wurde in Prismen, $(C_{15}H_{24}N_2O.HBr)_2.5H_2O$, oder in grofsen Krystallen, $(C_{15}H_{24}N_2O.HBr)_2.7H_2O$, das *Hydrojodid* in Nadeln, $C_{15}H_{24}N_2O.HJ.H_2O$, erhalten, das *Nitrat* in Tafeln, $C_{15}H_{24}N_2O.HNO_3.H_2O$. Das aus den Componenten sich leicht bildende *Oxysparteïnmethyljodid* $(C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J)$ krystallisirte aus Aether-Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkte 191 bis 193°. Mit Chlorsilber gab es das entsprechende *Chlorid*, das aus wässeriger Lösung in Nadelwarzen anschofs und ein *Platindoppelsalz*, $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3Cl.HCl.PtCl_4.H_2O$, in leicht löslichen, rubinrothen Krystallen vom Schmelzpunkte 228 bis 229°, sowie ein *Golddoppelsalz* in fettglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 190 bis 191° lieferte. Durch Erhitzen von Oxysparteïn mit Phosphoroxychlorid auf 150° wurde eine (als *Dehydrosparteïn* zu bezeichnende) ölige Base gewonnen, deren *Goldsalz* in Nadeln vom Schmelzpunkte 160 bis 161° krystallisirte und die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}N_2.2HAuCl_4$ zeigte. Pharmakologisch wirkte das *Oxysparteïn*, nach Versuchen von K. Hürthle, dem Digitalin ähnlich. — Das aus dem Sparteïn mit Wasserstoffhyperoxyd früher [3]) erhaltene *Dioxysparteïn* wurde durch Zersetzung seines

---

[1]) Ber. 1892, 3607 bis 3612. — [2]) JB. f. 1891, 2092. — [3]) JB. f. 1887, 2162.

brom- oder jodwasserstoffsauren Salzes (s. u.) mit kohlensäurefreier Natronlauge, Ausschütteln mit Chloroform und vorsichtiges Fällen mit Aether in wasserhellen Prismen gewonnen, die bei 128 bis 129° schmolzen. Auch das *Hydrobromid*, $C_{15}H_{26}N_2O_2 . HBr$, wurde jetzt in guten Krystallen, vom Schmelzpunkte 146 bis 147°, dargestellt, durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether; ebenso resultirte das *Hydrojodid*, $C_{15}H_{26}N_2O_2 . HJ$, in grofsen Krystallen, deren Schmelzpunkt etwas höher lag als derjenige früher beobachteter Krystallfedern, bei 137°. Ein jetzt erhaltenes *Quecksilberdoppelsalz*, $C_{15}H_{26}N_2O_2 . 2 HCl . HgCl_2$, bildete leicht lösliche Nadeln, die erst bei 193° schmolzen. — Aus dem Oxyspartein wurde durch Wasserstoffhyperoxyd *Trioxyspartein* erzeugt, eine krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Base, die von zugleich entstandenen Säuren als *Platindoppelsalz* abgeschieden wurde; dieses bildete orangefarbige Nadeln und Prismen der Zusammensetzung $[(C_{15}H_{24}N_2O_3)_2 . H_2PtCl_6]_2 . 7 H_2O$, die sich gegen 200° allmählich zersetzten. Das Trioxyspartein-*Golddoppelchlorid*, $C_{15}H_{24}N_2O_3 . HAuCl_4$, krystallisirte in Spiefsen, die, langsam erhitzt, bei 136 bis 137° schmolzen. — Die von Ahrens gewonnenen Sparteïnderivate mit C_{15} sind, einschliefslich einiger erst 1893 von Ihm beschriebenen hierher gehörigen Verbindungen, in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:



A. Peratoner[1]) erhielt aus *Spartein* (2 Thln.) durch vier- bis sechsstündiges Erhitzen mit Silberoxyd (10 Thln. = 5 Mol.)

[1]) Gazz. chim. ital. 22a, 566 bis 571.

in 30 Thln. Wasser und 1 Thl. Eisessig auf 170 bis 180° neben Kohlensäure und Harz *Pyridin*, sowie in geringerer Menge eine zweite flüchtige Base, wie Er vermuthet, *α-Picolin* [1]). Das Pyridin wurde als *Platindoppelsalz* identificirt, welches den Schmelzpunkt 238 bis 240° zeigte; es gab ein *Quecksilberdoppelchlorid* vom Schmelzpunkte 177° [2]). Das *Platindoppelsalz* der als α-Picolin angesprochenen Base schmolz bei 170 bis 180° [3]). — Ein Theil des Sparteïns wurde unverändert wiedergewonnen; der Metallgehalt des daraus hergestellten *Platindoppelsalzes* entsprach der Formel $C_{15}H_{26}N_2 . H_2PtCl_6 . H_2O$ [4]).

L. van Itallie [5]) fand bei einer Untersuchung der *Alkaloïde des Extractum Belladonnae*, die Er in Anlehnung an die Arbeit von Schütte [6]) ausführte, fast nur *Hyoscyamin* auf. *Atropin* wurde, als Goldsalz, in Spuren erhalten.

Aus der Fabrik von E. Merck [7]) in Darmstadt liegt eine Mittheilung vor über *Apoatropin* und dessen Identität mit dem *Atropamin* [8]), sowie über *Tropin* und „*Pseudotropin*“ aus Hyoscin [9]).

E. Schmidt [10]) lieferte eine ausführliche Abhandlung über das *Scopolamin.* Hiermit bezeichnet Er das von Ihm untersuchte Alkaloïd $C_{17}H_{21}NO_4$ aus der Wurzel von *Scopolia atropoïdes* und aus käuflichem „*Hyoscinhydrobromid*“ [11]) — das „*Oxyatropin*“ von Schütte [11]) —, obwohl Er eigentlich der Annahme zuneigt, dafs es mit Ladenburg's Hyoscin identisch sei. Die vom Ersteren früher neben dem reinen Scopolamingoldchlorid vom Schmelzpunkte 210 bis 214° beobachteten „Hyoscin“-Goldsalze vom Schmelzpunkte 198 bis 200° [12]) hätten dann nur aus derselben Verbindung in weniger reiner Beschaffenheit bestan-

---

[1]) Vgl. JB. f. 1888, 2236 f. — [2]) Vgl. Monari, JB. f. 1884, 629. — [3]) Vgl. Lange, JB. f. 1885, 817. — [4]) Nicht $(C_{15}H_{26}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . H_2O$, wie Peratoner schreibt. Vgl. Stenhouse, JB. f. 1851, 572 f.; Mills JB. f. 1861, 532. — [5]) Chem. Centr. 1892, I, 390 (Ausz. aus Apothekerzeit. 7, 27). — [6]) JB. f. 1891, 2094. — [7]) Chem. Centr. 1892, I, 390 (Ausz. aus dem Jahresber. von E. Merck); Arch. Pharm. [3] 30, 134 bis 141. — [8]) Vgl. Hesse, JB. f. 1890, 2043. — [9]) Vgl. folgendes Referat. — [10]) Arch. Pharm. [3] 30, 207 bis 231. Als Mitarbeiter sind genannt F. Schmidt, A. Partheil, G. König und G. Zölffel. — [11]) JB. f. 1890, 2041. — [12]) Daselbst, S. 2040 und 2042.

den. — Das aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten „Hyoscinhydrobromid", $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr . 3 H_2O$, abgeschiedene freie Scopolamin konnte weder aus Aether noch aus einem anderen Lösungsmittel in den von Bender[1]) gewonnenen Krystallen erhalten werden; es resultirte nur als farbloser Syrup, der nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_4$ zeigte. Das *Hydrochlorid* war nach $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl . 2 H_2O$, das *Hydrojodid* nach $C_{17}H_{21}NO_4 . HJ$ zusammengesetzt; beide Salze krystallisirten prismatisch. Das Platindoppelsalz wurde nicht in zur Analyse geeigneter Form gewonnen. Das *Sulfat*, ein aus feinen Nadeln bestehendes, leicht lösliches Pulver, ergab den der Formel $(C_{17}H_{21}NO_4)_2 . H_2SO_4$ entsprechenden Schwefelsäuregehalt. Für die specifische Drehung des Scopolaminhydrobromids wurde, bei Anwendung einer 6,56 procentigen Lösung, die bei 15,8° $d = 1{,}02107$ zeigte, der Werth $[\alpha]_D = -25{,}43^0$ ermittelt, bezogen auf wasserfreies Salz. In pharmakologischer Beziehung fand R. Kobert bei Versuchen, die Er zum Theil in Gemeinschaft mit W. Ramm anstellte, das *Scopolamin* mit dem Hyoscin, das Er früher zusammen mit Sohrt untersucht hatte[2]), wesentlich übereinstimmend. — Durch Erhitzen mit Acetylchlorid wurde das Alkaloïd in *Monoacetylscopolamin* übergeführt, welches in Gestalt des *Golddoppelsalzes*, $C_{17}H_{20}(C_2H_3O)NO_4 . HAuCl_4$, charakterisirt wurde; letzteres schied sich beim Verdunsten der verdünnt-alkoholischen Lösung unter Lichtabschlufs in blafsgelben Krystallwarzen ab, die in kaltem Wasser kaum löslich waren und schon unter 100° sinterten, um bei weiterer Temperatursteigerung allmählich völlig zu schmelzen. Mit salpetriger Säure lieferte das Scopolamin kein Nitrosoderivat. — Das beim Kochen dieses Alkaloïds mit Barytwasser, gemäfs der Gleichung: $C_{17}H_{21}NO_4 = C_9H_8O_2 + C_8H_{13}NO_2$, neben *Atropasäure* (Schmelzpunkt 106,5°) entstehende basische Spaltungsproduct wird als *Scopolin* bezeichnet[3]). Es blieb beim Verdunsten der ätherischen Lösung zunächst als

---

[1]) JB. f. 1890, 2041. — [2]) JB. f. 1887, 2349. — [3]) Vgl. hierzu JB. f. 1890, 2042 f. Geeigneter wäre vielleicht der Name „*Scopin*" gewesen, der zugleich an „Tropin" erinnert. (*C. L.*)

blafsgelbes Oel zurück, das langsam zu einer Krystallmasse erstarrte; aus Ligroïn umkrystallisirt, bildete es Nadeln; der Schmelzpunkt lag bei 110°, der Siedepunkt bei 241 bis 243°. Für das *Scopolingoldchlorid*, $(C_8H_{13}NO_2 . HAuCl_4)_2 . H_2O$, wird jetzt der Schmelzpunkt 223 bis 225° angegeben. Das *Scopolinplatinchlorid*, $(C_8H_{13}NO_2)_2 . H_2PtCl_6 . H_2O$, schied sich aus wässeriger Lösung in rothbraunen, anscheinend monoklinen Krystallen ab, die bei 228 bis 230° schmolzen. — Bezüglich der Verbreitung des Scopolamins in den Solanaceen mufs dem früher Bemerkten ferner hinzugefügt werden, dafs es auch in der Belladonnawurzel vorzukommen scheint.

Im Anschlufs an das Vorstehende ist aus einer Abhandlung von O. Hesse[1]) über *Solanaceenalkaloïde* zunächst der das *Hyoscin* betreffende Abschnitt hervorzuheben. Das *Hydrobromid* dieses Alkaloïds wurde in Krystallen erhalten, deren Form den Angaben von Fock[2]) durchaus entsprach, und das *Goldsalz* schofs aus heifser Lösung in gelben Nadeln an, die den von Ladenburg[3]) beobachteten Schmelzpunkt 198° besafsen. Das Alkaloïd selbst blieb beim Verdunsten der Chloroformlösung als harte, firnifsartige Masse zurück, die gegen 55° sich verflüssigte. Seine Zusammensetzung war aber nicht die von Ladenburg ihm zugeschriebene, sondern diejenige, welche Schmidt für Sein „Scopolamin“ angiebt: $C_{17}H_{21}NO_4$, und zu dieser Formel stimmten auch die Analysen der erwähnten *Salze*: $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr . 3H_2O$ und $C_{17}H_{21}NO_4 . HAuCl_4$. Hiervon zeigte ersteres in 4 procentiger Lösung bei 15° $[\alpha]_D = -22{,}5°$. Das *Hydrochlorid* war etwas schwierig in krystallisirter Form zu gewinnen; es gab mit Platinchlorid keine Fällung. Das *Hydrojodid* krystallisirte sehr hübsch, und zwar wasserfrei. — Beim Erhitzen des Hyoscins mit concentrirter Salzsäure auf 80 bis 100° wurde als saures Spaltungsproduct die schon bei der Zerlegung des Belladonnins[4]) beobachtete amorphe Substanz erhalten, welche jetzt als eine zwischen dem Tropid[5]) und der Tropasäure stehende (Aether-) Anhydrid-

[1]) Ann. Chem. 271, 100 bis 126. Vorläufige Mittheilung Pharm. Zeitg. 37, Nr. 29. — [2]) JB. f. 1881, 950. — [3]) JB. f. 1880, 990 f. — [4]) JB. f. 1890, 2045. — [5]) Vgl. Kraut, JB. f. 1868, 565; Ladenburg, JB. f. 1879, 719;

säure $C_{18}H_{18}O_5$ aufgefaſst und als *Tropidsäure* bezeichnet wird[1]). Kochendes Wasser wandelte sie in Atropasäure um. Dem basischen Spaltungsproducte kommt, wie dem Vorstehenden schon zu entnehmen ist, nicht die von Ladenburg[2]) Seinem Pseudotropin beigelegte, sondern die von Schmidt für das „Scopolin" aufgestellte Formel $C_8H_{13}NO_2$ zu; es wird von Hesse *Oscin* getauft. Beim Verdunsten der Lösung in Chloroform blieb es in mäſsig hygroskopischen Rhomboëdern und Prismen zurück; es schmolz bei 104,5° und siedete bei 242°. Für das *Platindoppelsalz*, das sich in orangerothen, anscheinend rhombischen Prismen, $(C_8H_{13}NO_2)_2 . H_2PtCl_6 . H_2O$, absetzte, wurde, nach dem Entwässern bei 110°, der Schmelzpunkt 200 bis 202° beobachtet. *Oscinmethyljodid* erhielt Hesse in den von Ladenburg und Roth[3]) beschriebenen rhomboëdrischen Krystallen. Das mit Chlorsilber daraus gewonnene *Oscinmethylchlorid* krystallisirte in Prismen; dessen *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{16}NO_2)_2PtCl_6$, bildete vierseitige, orangefarbige Blättchen vom Schmelzpunkte 228°. Durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid und Wasser wurde das Oscin in *Benzoyloscin*, $C_8H_{12}(C_7H_5O)NO_2$, übergeführt, welches zarte, bei 59° schmelzende Nadeln bildete und ein *Goldsalz*, $C_{15}H_{17}NO_3 . HAuCl_4$, in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 184° lieferte. — Was die Beziehung des *Scopolamins* zum Hyoscin anbetrifft, so hielt es Hesse auf Grund einer von Ihm gemachten Beobachtung [der zu Folge die (linksseitige) Drehung, welche das Hyoscin in alkoholischer Lösung zeigte, auf Zusatz von wenig Natronlauge fast ganz verschwand], zunächst für möglich, daſs Scopolamin in ähnlicher Art aus Hyoscin entstehe, wie Atropin aus Hyoscyamin; das mit Natron in Berührung gelassene Hyoscin gab indessen ein Goldsalz, dessen Schmelzpunkt nur unbedeutend erhöht, nämlich bei 200°, gefunden wurde. Er spricht sich deshalb, trotz der beobachteten Schmelzpunktsunterschiede bei den Goldsalzen, für die Identität des Scopolamins mit dem *Hyoscin* aus. —

Liebermann und Limpach, diesen JB., S. 1280 f. — [1]) Ihre Constitution wäre unter Zugrundelegung der Liebermann-Limpach'schen Tropidformel durch $O[CH_2-CH(COOH)-C_6H_5]_2$ auszudrücken. (*C. L.*) — [2]) JB. f. 1880, 992. — [3]) JB. f. 1884, 1386.

Das vor einiger Zeit [1]) von Ihm beschriebene *Atropamin* ($C_{17}H_{21}NO_2$) hält Hesse, entgegen Merck [2]), nach wie vor für verschieden vom *Apoatropin*. Allerdings kann die bei der Hydrolyse des Atropamins entstehende Base, $C_8H_{15}NO$, nach Obigem nicht mehr als identisch mit Ladenburg's Pseudotropin angesehen werden; und ebensowenig ist sie mit dem Pseudotropin von Liebermann [3]) identisch, da sie schon bei 60 bis 61° schmilzt. Sie unterscheidet sich aber auch vom Tropin, das bei derselben Temperatur schmilzt, erstens durch den niedrigeren Schmelzpunkt ihres *Platinsalzes*, 187°, sodann, in freiem Zustande, durch gröfsere Flüchtigkeit; sie wird deshalb als *β-Tropin* bezeichnet. Das *Atropaminplatindoppelsalz* schmolz bei 203 bis 204°. — Für *Atropin* in alkoholischer Lösung wurde bei $p = 3,22$ und $t = 15^{\circ}$ $[\alpha]_D = -0,4^{\circ}$ beobachtet [4]); für dessen *Sulfat*, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 . H_2SO_4 . H_2O$, in wässeriger Lösung bei $p = 2$ (wasserfrei) und $t = 15^{\circ}$ $[\alpha]_D = -8,8^{\circ}$. Das *Platinsalz* war wasserfrei und schmolz bei 197 bis 200°, das *Goldsalz* bei 138°. Das *Oxalat*, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 . H_2C_2O_4$, bildete Krystallwarzen vom Schmelzpunkte 176°. — *Hyoscyamin* zeigte in alkoholischer Lösung bei $p = 3,22$ und $t = 15^{\circ}$ $[\alpha]_D = -20,3^{\circ}$; dessen *Sulfat*, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 . H_2SO_4 . 2H_2O$, in wässeriger Lösung bei $p = 2$ (wasserfrei) und $t = 15^{\circ}$ $[\alpha]_D = -28,6^{\circ}$. Das *Platinsalz* bildete orangefarbige, wasserfreie Prismen und schmolz bei 206°, das *Goldsalz* bei 159°. Das *Oxalat*, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 . H_2C_2O_4$, krystallisirte in langen Prismen vom gleichen Schmelzpunkte, 176°, wie das entsprechende Atropinsalz. — In einem besonderen Kapitel behandelt Derselbe schliefslich noch die Bestimmung des Gehaltes der Präparate von „Atropinum sulfuricum“ an *Atropin* und *Hyoscyamin* auf optischem Wege.

A. Ladenburg [5]) bestreitet, dafs das *Hyoscin* mit dem von Schmidt und von Hesse (siehe oben) beschriebenen Alkaloïde identisch sei. Für neue Untersuchungen, die Er in Gemeinschaft mit Matzdorff über den Gegenstand anstellte, benutzte Er theils

[1]) JB. f. 1890, 2043. — [2]) Siehe S. 2385. — [3]) JB. f. 1891, 2106. — [4]) Vgl. Ladenburg, JB. f. 1888, 2241 f. — [5]) Ber. 1892, 2388 bis 2394.

von Seinen früheren Arbeiten [1]) herrührende Präparate, theils von Merck erhaltenes „Hyoscinhydrojodid". Letzteres schien neben Hyoscin, $C_{17}H_{23}NO_3$, *Scopolamin*, $C_{17}H_{21}NO_4$, zu enthalten. Das reine *Hyoscingoldchlorid*, das in glänzenden Blättern krystallisirt war, zeigte wieder den Schmelzpunkt 198 bis 199° und den der Formel $C_{17}H_{23}NO_3 . HAuCl_4$ entsprechenden Metallgehalt. Ebenso fand sich für frisch umkrystallisirtes *Pseudotropinplatinchlorid* die Zusammensetzung $(C_8H_{15}NO)_2 . H_2PtCl_6$ bestätigt; das Salz schmolz bei 205 bis 206°; seine prismatischen oder tafelförmigen Krystalle bildeten nach Milch die rhombische Combination $0P$, ∞P, P, $^2/_5 P$, mit dem Axenverhältnifs 0,70585 : 1 : 1,39935. Bezüglich des *Pseudotropinmethyljodids* trägt Ladenburg nach, dafs die seiner Zeit dafür mitgetheilten Jodzahlen verdruckt seien, Er sie aber jetzt nicht mehr zu corrigiren vermöge [2]). — Er schlägt bei dieser Gelegenheit vor, Körper, die, wie Hyoscin und Scopolamin, Pseudotropin und Scop(ol)in, ferner Benzol und Thiophen, Pyridin und das sogen. Thiazol — besser „Thiamol" *(C. L.)* —, bei verschiedener Zusammensetzung eine weitgehende Aehnlichkeit der Eigenschaften darbieten, *isidiom* zu nennen. Die isidiomen Verbindungen bilden somit das Gegenstück zu den isomeren, wie sie sich andererseits den isomorphen anreihen.

E. Schmidt [3]) hält in einer Erwiderung auf diese Veröffentlichung daran fest, dafs das *Hyoscin*, welches Ladenburg untersuchte, jedenfalls in der Mehrzahl der Präparate mit Seinem *Scopolamin* identisch gewesen sei, indem Er zeigt, dafs die von dem Genannten mitgetheilten Analysenzahlen sich zum grofsen Theile sehr gut mit den Formeln $C_{17}H_{21}NO_4$ (für das Alkaloïd selbst) und $C_8H_{13}NO_2$ (für das basische Spaltungsproduct daraus) vereinigen lassen.

Von O. Hesse [4]) liegt wieder eine ausgedehnte Arbeit über

---

[1]) JB. f. 1880, 991; f. 1881, 946, 950; f. 1884, 1386 (mit Roth); f. 1887, 2166 (mit Petersen). — [2]) Eine darauf bezügliche Bemerkung Hesse's — Dessen ausführliche Abhandlung Ladenburg damals übrigens noch nicht vorlag — ist deshalb in dem vorstehenden Referat nicht wiedergegeben worden. — [3]) Ber. 1892, 2601 bis 2607. — [4]) Ann. Chem. 271, 180 bis 214, 226 bis 228. (Ueber einen zweiten, indifferente Bestandtheile

die *Coca-Alkaloïde* vor [1]). Es werden darin behandelt: zunächst das *Cocaïn* selbst und dessen Derivate, *Benzoylecgonin*, *Ecgonin* und *Anhydroëcgonin*; sodann das, nur synthetisch dargestellte, *rechts-Cocaïn* [2]) und das *Cinnamylcocaïn* [3]); ferner *Cocamin*, *Isococamin*, *Homococamin* und *Homoïsococamin*; endlich das *Benzoylpseudotropeïn* [4]) und das *Hygrin* [5]). Iso-, Homo- und Homoïsococamin sind auch jetzt in reinem Zustande noch nicht isolirt worden. Die *Homo-* und die *Homoïsococasäure* zeigten sich bei weiterer Untersuchung mit *Coca-* und *Isococasäure* gleich zusammengesetzt: ihre Formeln werden daher, sowie gemäfs einer Molekulargewichtsbestimmung der erstgenannten, zu $C_9H_8O_2$ berichtigt. Die frühere Angabe, dafs die Homococasäure beim Kochen mit Salzsäure in Cocasäure übergehe, beruhte auf einem Irrthum; jene setzt sich dabei in ein körniges Krystallmehl um, dies stellt aber nur eine besondere Form der Homococasäure vor. Ob die beim Kochen der Homoïsococasäure mit Salzsäure sich bildenden Krystalle, welche für Isococasäure angesprochen wurden, wirklich diese oder ebenfalls nur eine andere Form der Homoïsococasäure waren, mufs noch dahingestellt bleiben. Bei 30stündigem Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gewichte 1,19 auf 140° erfuhr die Homococasäure aber doch, in anderem Sinne, eine iso- resp. polymere Umwandlung, indem sie dabei in eine neue Säure, die *β-Cocasäure*, $C_{18}H_{16}O_4$, überging. Letztere entstand auch aus Cocasäure beim Schmelzen mit Kalihydrat [6]). Sie krystallisirte aus Aether, Alkohol oder kochendem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkte 189°. Aus Isococasäure bildet sich durch die Kalischmelze, wie schon Liebermann [7]) beobachtet hat, ebenfalls eine andere Säure $C_{18}H_{16}O_4$; diese, Liebermann's *δ-Truxillsäure*, wird von Hesse *β-Isococasäure* genannt. Sie wurde in Prismen vom Schmelzpunkte 172° erhalten. — Die Uebersicht über die iso- resp. polymeren Coca-(Truxill-)säuren wird durch die folgende Zusammenstellung erleichtert:

---

der Cocablätter betreffenden Theil der Abhandlung ist im Kapitel „Bitterstoffe“ nachzusehen.) — [1]) Vgl. JB. f. 1891, 2107. — [2]) JB. f. 1890, 2053, 2057. — [3]) JB. f. 1889, 1981 f., 2114. — [4]) JB. f. 1891, 2106. — [5]) Vgl. diesen JB., S. 2381. — [6]) Vgl. Liebermann, JB. f. 1889, 1844. — [7]) A. a. O.

Cocasäure, α-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, Schmelzp. 266 bis 267°	→ ↘	*γ-Truxillsäure,* $C_{18}H_{16}O_4$, Schmelzp. 228°
Homococasäure, $C_9H_8O_2$, Schmelzp. 150°	→	*β-Cocasäure,* $C_{18}H_{16}O_4$, Schmelzp. 189°
Isococasäure, β-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, Schmelzp. 200 bis 201°	↘	
Homoïsococasäure, $C_9H_8O_2$ (?), Schmelzp. 162°		*β-Isococasäure = δ-Truxillsäure,* $C_{18}H_{16}O_4$, Schmelzp. 172°.

Durch Behandeln der betreffenden Säuren mit rauchender Salpetersäure wurden ferner dargestellt: *Mononitrohomococasäure*, $C_9H_7(NO_2)O_2$, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 226°; *Nitro-β-cocasäure*, $C_{18}H_{14}(NO_2)_2O_4$, blafsgelbe Prismen vom Schmelzpunkte 252°, und *Nitro-β-isococasäure*, $C_{18}H_{14}(NO_2)_2O_4$, blafsgelbliche Prismen vom Schmelzpunkte 226°. — Was das *Benzoylpseudotropeïn* anbetrifft, so fanden sich die darüber von Liebermann[1]) gemachten Angaben im Wesentlichen bestätigt. Das freie Alkaloïd, $C_{15}H_{19}NO_2$, bildete fettglänzende Tafeln, die bei 48° schmolzen. Sein *Platinsalz*, $(C_{15}H_{19}NO_2)_2.H_2PtCl_6$, wurde in blafsgelben Nädelchen erhalten. Das *Pseudotropin* blieb beim Verdunsten der Chloroformlösung in Prismen vom Schmelzpunkte 108° zurück. Sein *Platinsalz* zeigte einen auf $(C_8H_{15}NO)_2.H_2PtCl_6.4H_2O$ stimmenden Krystallwasser- und Metallgehalt; es schmolz entwässert bei 206°; das in gelben Blättchen krystallisirte *Goldsalz* des Pseudotropins schmolz schon bei 202°. Sowohl aus Benzoylpseudotropeïn, wie aus Pseudotropin, wurden endlich gut krystallisirende *Jodmethylverbindungen*, $C_{15}H_{19}NO_2.CH_3J$ und $C_8H_{15}NO.CH_3J$, sowie hieraus weitere *Methylammoniumderivate* gewonnen.

C. Liebermann[2]) betonte in Bemerkungen zu der vorstehend wiedergegebenen Abhandlung über *Coca-Alkaloïde* abermals[3]), dafs die Zusammensetzung der von Hesse allerdings zuerst aufgefundenen „*Cocamine*“ — oder „*Truxilline*“ — von Ihm zuerst richtig erkannt sei. Die „*Homococasäuren*“, welche,

---

[1]) JB. f. 1891, 2106. — [2]) Ann. Chem. 272, 238 bis 242. — [3]) Vgl. JB. f. 1889, 1985 und f. 1891, 2109.

nachdem sie sich als isomer mit den „Cocasäuren" (Truxillsäuren) herausgestellt hätten, diese Bezeichnung eigentlich nicht mehr führen dürften [1]), habe Er ebenfalls in Händen gehabt, halte sie aber noch nicht für sichergestellte chemische Individuen.

A. P. Chadbourne [2]) berichtete ausführlicher über den Werth des *Benzoylpseudotropeïns* oder *„Tropacocaïns"* als locales Anästheticum [3]). Diese neue Cocabase scheint danach das Cocaïn in vielen Fällen gut ersetzen zu können, da sie einerseits schneller anästhesirend wirkt und andererseits kaum halb so giftig ist, wie jenes.

G. Ciamician und P. Silber [4]) begannen eine bemerkenswerthe Untersuchung über das *Pseudopelletierin* [5]), oder, wie Sie in einer späteren Mittheilung (1893) zu sagen vorschlagen, *Granatonin*. Sie erhielten das Alkaloïd durch Krystallisation aus siedendem Petroleumäther in prismatischen Tafeln, welche in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung, $C_9H_{15}NO$, den Angaben von Tanret [5]) entsprachen; sein Schmelzpunkt lag bei 48°. Die gegebene Molekularformel wurde durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in wässeriger Lösung bestätigt. Von salpetriger Säure wurde das Alkaloïd nicht angegriffen. Mit Jodmethyl dagegen verband es sich zu *Pseudopelletierinmethyljodid*, $C_9H_{15}NO.CH_3J$, das in farblosen Würfelchen krystallisirte und bei 280° noch nicht schmolz. Beim Erhitzen mit Kalilauge oder besser Barytwasser entstand hieraus unter Abspaltung von Jodwasserstoff und *Dimethylamin* eine *Verbindung* $C_8H_{10}O$, entsprechend der Gleichung: $C_8H_{12}ONCH_3.CH_3J + KOH = KJ + H_2O + (CH_3)_2HN + C_8H_{10}O$. Das *Platindoppelsalz des Dimethylamins* trat nach den Untersuchungen von G. B. Negri in den bekannten dimorphen rhombischen Formen auf [6]). Die *Verbindung* $C_8H_{10}O$ bildete ein in Wasser unlösliches, farbloses, acetophenonähnlich riechendes Oel vom Siedepunkte 197 bis 198°. Sie gab ein *Phenylhydrazinderivat*,

---

[1]) Vgl. hierzu JB. f. 1887, 2212, Note [2]). — [2]) Therapeut. Monatsh. 6, 471 bis 473. — [3]) Vgl. JB. f. 1891, 2107. — [4]) Ber. 1892, 1601 bis 1604; Gazz. chim. ital. 22b, 514 bis 525. — [5]) JB. f. 1879, 923; f. 1880, 998. — [6]) Vgl. Hjortdahl, JB. f. 1882, 474; auch Topsoë, JB. f. 1883, 618.

das nach der Krystallisation aus Alkohol bei 76 bis 77° schmolz. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung lieferte sie neben einer nadelförmigen, zwischen 85 und 110° schmelzenden Säure von der Zusammensetzung der Benzoësäure *Phenylglyoxylsäure*, die als *Phenylhydrazon*[1]), $C_6H_5C(N_2HC_6H_5)COOH$, isolirt wurde. Letzteres bildete gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 159°.

G. Goldschmiedt[2]) fand für das *Laudanin*[3]) die Zusammensetzung $C_{20}H_{25}NO_4$ bestätigt. Aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol wurde das Alkaloïd in bis 1 mm hohen Säulchen gewonnen, die nach Becke und J. Blumrich die rhombische Combination (110), (011), mit dem Axenverhältnifs 0,7846:1:0,6124, vorstellten. Es verhielt sich, in Chloroform gelöst, — gleich dem Papaverin[4]) — optisch inactiv, wonach also der auffallende Gegensatz, welcher, den Angaben Hesse's[5]) zufolge, zwischen freien und mit Säure verbundenen Alkaloïden in der Einwirkung auf das polarisirte Licht vorkommen sollte, thatsächlich nicht besteht. Die *Kaliumverbindung* schied sich in zarten Nädelchen ab. Das Laudanin enthielt drei Methoxyle; seine Formel ist daher, unter Berücksichtigung der Bildung der Alkaliverbindungen und des Methylesters, in $C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3(OH)$ aufzulösen. Mit übermangansaurem Kalium lieferte es *Metahemipinsäure*[6]), die bei 175 bis 181° schmolz.

M. Freund[7]) gab in einer ausführlichen Abhandlung über das *Hydrastin* eine Zusammenfassung der von Ihm, theils allein, theils in Gemeinschaft mit Fachgenossen, darüber veröffentlichten Arbeiten[8]), zugleich mit neueren Ergebnissen, zu denen Er unter Mitwirkung von A. Thauss[9]), F. Lutze[10]) und P. Eschert[11]) gelangt ist. Von diesen sei hier das Folgende angeführt, und zwar, dem Gange der Abhandlung folgend, zunächst soweit es das Hydrastinin und dessen Oxydationsproducte, dann soweit es das

[1]) Elbers, JB. f. 1885, 1084. — [2]) Monatsh. Chem. 13, 691 bis 696; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 570 bis 575. — [3]) JB. f. 1890, 2063 f. — [4]) JB. f. 1888, 447. — [5]) JB. f. 1875, 136. — [6]) JB. f. 1888, 2261. — [7]) Ann. Chem. 271, 311 bis 408. — [8]) Vgl. JB. f. 1891, 2113. — [9]) Dissertation, Berlin 1892. — [10]) Vgl. Ber. 1893, 2488. — [11]) Dissertation, Berlin 1892.

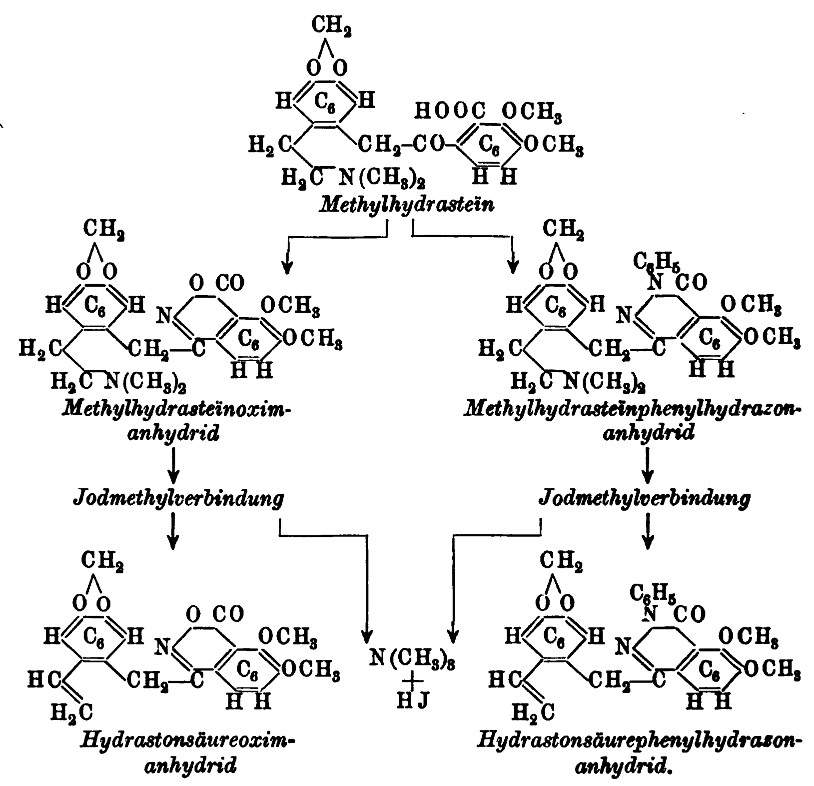
Hydrastin und dessen Alkylderivate anbetrifft. Die *Hydrastininsäure*, $C_{11}H_9NO_6$, gleich $CH_2O_2=C_6H_2\langle{}^{CO-NHCH_3}_{CO-COOH}$ oder auch $CH_2O_2=C_6H_2\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle NCH_3$ $-COOH$, spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab, unter Bildung von *zwei Verbindungen* $C_{10}H_9NO_4$, von denen die eine, in Alkohol lösliche, aus Wasser in gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkte 211 bis 212° krystallisirte, während die andere, in Alkohol unlösliche, am besten aus concentrirter Salzsäure umzukrystallisiren war und bei 280° schmolz; ob diese Verbindungen Isomere im Sinne der Formeln $C_7H_4O_2\langle{}^{CO-NHCH_3}_{COH}$ (Hydrastsäuremethylamidaldehyd) und $C_7H_4O_2\langle{}^{CO}_{CH(OH)}\rangle NCH_3$ vorstellen, blieb noch zu untersuchen. — Die *Hydrastsäure*, $CH_2O_2=C_6H_2{}^{-COOH}_{-COOH}$, gab beim Erhitzen ihres in Nadeln anschiefsenden *sauren Ammoniumsalzes*, $C_9H_5O_6(NH_4)$, auf die Schmelztemperatur, 245 bis 250°, *Hydrastimid*, $C_9H_5O_4N$, in Tafeln, die bei 275 bis 277° schmolzen. Durch Erhitzen mit 4 bis 6 Thln. Phosphorpentachlorid auf 180° wurde sie in ölförmiges (nicht analysirtes) *Dichlorhydrastsäurechlorid*, $CCl_2O_2=C_6H_2{}^{-COCl}_{-COCl}$, übergeführt, das in Berührung mit Wasser zu *Dichlorhydrastsäure* erstarrte; letztere (ebenfalls nicht analysirt) krystallisirte aus Ligroïn in Blättchen vom Schmelzpunkte 142 bis 144°. Beim Erhitzen mit Wasser ging sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Chlorwasserstoff in die von Rossin [1]) beschriebene *Normetahemipinsäure*, $(HO)_{2[1,2]}C_6H_2(COOH)_{2[4,5]}.H_2O$, über, die in Säulen krystallisirte, gegen 190° zusammensinterte, unter Bildung des nadelig oder rhomboëdrisch sublimirenden, bei 248° schmelzenden *Anhydrids*, ferner einen bei 172 bis 174° schmelzenden *Monoäthylester* bildete und in ihren durch Siepert untersuchten

[1]) JB. f. 1891, 2004.

krystallographischen Eigenschaften ferner Angaben v. Lang's entsprach. Danach ist die Structur der *Hydrastsäure* gemäfs $CH_2O_{2[1,2]}C_6H_2(COOH)_{2[4,5]}$ bestimmt [1]). — Das *Hydrastinin* lieferte mit Benzoylchlorid und Natronlauge *Benzoylhydrastinin*, $C_7H_4O_2\langle{}^{CHO}_{CH_2-CH_2}\rangle N(C_7H_5O, CH_3)$, das aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkte 98 bis 99° erhalten wurde; übermangansaures Kalium oxydirte dieses zu *Benzoyloxyhydrastininhydrat*, $C_7H_4O_2\langle{}^{COOH}_{C_2H_4}\rangle N(C_7H_5O, CH_3)$, einem aus Weingeist in platten Säulen (mit 1 Mol. H_2O) sich absetzenden, bei 169 bis 170° schmelzenden Körper. Mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid in Benzollösung erwärmt, gab das Hydrastinin *Acetylhydrastinin*, $C_7H_4O_2\langle{}^{CHO}_{C_2H_4}\rangle N(C_2H_3O, CH_3)$, das aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkte 105° krystallisirte. Wurde es aber mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, so wurde auch seine Aldehydgruppe angegriffen, und derart entstand eine als *Acetylmethylamidohydrastylenessigsäure* bezeichnete Verbindung $C_7H_4O_2\langle{}^{CH=CH-COOH}_{C_2H_4-N(C_2H_3O, CH_3)}$, die sich aus heifser Essigsäure in kleinen Nadeln ausschied und bei 219° schmolz. Mit Phenylsenföl vereinigte sich das *Hydrastinin* in alkoholischer Lösung zu *Phenylmethylhydrastylthioharnstoff*, $C_7H_4O_2\langle{}^{CHO}_{C_2H_4}\rangle NCH_3-CS-NHC_6H_5$, bei 126° schmelzenden Krystallen. — Das *Hydrastin* lieferte mit Benzyljodid das dem Hydrastinmethyl-, -äthyl- und -allyljodid entsprechende *Hydrastinbenzyljodid*, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_7H_7J$, einen bei 177° schmelzenden Körper. Aus diesem wurden, analog den früher beschriebenen Alkylderivaten, dargestellt: *Hydrastin-*

[1]) Die im JB. f. 1890, 2074 f. gegebene, auf die Roser'sche Cotarninformel gegründete, Stellung der Methylendioxylgruppe ist dementsprechend zu berichtigen.

benzylhydroxyd, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_7H_7OH$, Schmelzpunkt 194°; *Benzylhydrastin*, $C_{21}H_{20}(C_7H_7)NO_6$, Schmelzpunkt 135°; *Benzylhydrastinmethyljodid*, $C_{21}H_{20}(C_7H_7)NO_6 . CH_3J$, Schmelzpunkt 240°; *Benzylhydrasteïn*, $C_{21}H_{22}(C_7H_7)NO_7$, Schmelzpunkt 159°; *Benzylhydrastamid*, $C_{21}H_{23}(C_7H_7)N_2O_6$, Schmelzpunkt 116°, und *Benzylhydrastimid*, $C_{21}H_{21}(C_7H_7)N_2O_5$, Schmelzpunkt 140°. — Der aus dem Methylhydrastinmethyljodid unter Abspaltung von Trimethylamin und Jodwasserstoff, sowie gleichzeitiger Sprengung des Lactonringes gebildete Körper $C_{20}H_{18}O_7$ wird *Hydrastonsäure* benannt, der in ähnlicher Weise aus Methylhydrastimidmethyljodid hervorgehende Körper $C_{20}H_{17}NO_5$, „wenn auch nicht ganz correct“ — denn er ist ein Lactam —, *Hydrastonsäureïmid*. — Das *Methylhydrasteïn* ($C_{22}H_{25}NO_7$) gab mit Hydroxylamin, als Ketonsäure reagirend, *Methylhydrasteïnoximanhydrid*, das aus Alkohol in sechsseitigen Blättchen, $C_{22}H_{24}N_2O_6 . C_2H_6O$, vom Schmelzpunkte 158°, krystallisirte. Die *Jodmethylverbindung* dieses Oximanhydrids, welche aus Wasser in schwach gelblichen, schiefen Prismen, $C_{22}H_{24}N_2O_6 . CH_3J . 2H_2O$, anschofs und den Schmelzpunkt 155 bis 156° zeigte, spaltete beim Kochen mit Kalilauge Trimethylamin und Jodwasserstoff ab; aus ihrer wässerigen Lösung wurde durch Uebersättigen mit Essigsäure *Hydrastonsäureoximanhydrid*, $C_{20}H_{17}NO_6$, abgeschieden, das, aus Alkohol umkrystallisirt, in hellgelben, schiefen, sechsseitigen Säulen vom Schmelzpunkte 184 bis 185° erhalten wurde. Mit Phenylhydrazin lieferte das Methylhydrasteïn analog *Methylhydrasteïnphenylhydrazonanhydrid*, $C_{28}H_{29}N_3O_5$, welches aus Alkohol in gelblichen, schief vierseitigen Prismen krystallisirte, vom Schmelzpunkte 175 bis 176°. Die *Jodmethylverbindung* dieses Anhydrids, welche sich aus Alkohol in farblosen Krystallen, $C_{28}H_{29}N_3O_5 . CH_3J . C_2H_6O$, absetzte und bei 243° schmolz, lieferte beim Kochen mit Kalilauge und nachherigen Behandeln mit Essigsäure *Hydrastonsäurephenylhydrazonanhydrid*, $C_{26}H_{22}N_2O_5$, das, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe, schiefe, vierseitige Krystalle bildete, mit dem Schmelzpunkt 162 bis 164°. Die genetischen Beziehungen dieser Derivate erhellen aus der folgenden Uebersicht:



Das *Methylhydrastamid* ($C_{22}H_{26}N_2O_6$) lieferte bei gemäfsigter Einwirkung von Salpetersäure *Mononitromethylhydrastimid* und *Dioxymethylhydrastimid*:

$$\overset{N(CH_3)_2}{H_4C_2}-C_7H_4O_2-C(NO_2)=\overset{HN-CO}{C-C_6}H_2(OCH_3)_2$$

und

$$\overset{N(CH_3)_2}{H_4C_2}-C_7H_4O_2-CO-\overset{HN\text{——}CO}{C(OH)-C_6}H_2(OCH_3)_2.$$

Ersteres hiervon wurde aus Alkohol in hellrothen Krystallen, mit 1 Mol. C_2H_6O, gewonnen, die bei 85 bis 95° sich verflüssigten, dann wieder fest wurden, um bei 138° von Neuem zu schmelzen. Letzteres schied sich aus Alkohol in weifsen Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 151° besafsen. Beim Kochen mit Salpetersäure ergaben beide Körper *Hemipinimid.* — Schliefslich werden noch

vergleichende pharmakologische Untersuchungen mitgetheilt, die E. Falk mit *Hydrastin* und *Hydrastinin* angestellt hat, sowie klinische Erfahrungen, die von Demselben und Anderen über das Hydrastinin gesammelt sind.

C. Link beschrieb in einer durch E. Schmidt eingeleiteten Abhandlung [1]) über *Berberin* und *Hydroberberin* die Ergebnisse neuer Untersuchungen, die Er über die Bromverbindungen dieser Alkaloïde, sowie die Aethylderivate des letztgenannten derselben [2]) ausgeführt hat. Jene, die Bromide des Berberins betreffenden Angaben fanden sich im Wesentlichen bestätigt; zu erwähnen ist jedoch, dafs das *bromwasserstoffsaure Berberintetrabromid*, welches $C_{20}H_{17}NO_4 . Br_4 . HBr$ (ohne H_2O) formulirt ist, nur als amorph beschrieben wird. Die früher bei der Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelöstes Hydroberberin erhaltenen dunkelbraunen Nadeln, welche Gaze [2]) als vielleicht aus bromwasserstoffsaurem Berberintetrabromid bestehend angesprochen hatte, sind nach Link mit dem *bromwasserstoffsauren Hydroberberintetrabromid*, $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_4 . HBr$, identisch. Das gleiche Tetrabromid wurde auch beim Behandeln von schwefelsaurem Hydroberberin in wässeriger Lösung als amorphe Fällung erhalten. Beim Erhitzen auf 100° ging es in rothbraunes *bromwasserstoffsaures Hydroberberindibromid*, $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_2 . HBr$, über, beim Kochen mit Alkohol in das schon von Schreiber [2]) beobachtete freie *Hydroberberindibromid*, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser gelbbraune Nadeln, $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_2 . 3 H_2O$, bildete und um 178° schmolz. Das aus dem Tetrabromid mit alkoholischer Kalilauge entstehende Product, das in gelblichen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 153 bis 155° gewonnen wurde, erwies sich als ein *Monobromderivat des halb entmethylirten Hydroberberins*: $C_{19}H_{18}BrNO_4$. Wie schon Gaze (l. c.) beobachtete, giebt dieses eine *Silbernitratverbindung* in farblosen Tafeln; deren Zusammensetzung war $C_{19}H_{18}BrNO_4 . AgNO_3$. — Das *Hydroberberinäthylhydroxyd*, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5OH . 4 H_2O$, gab im Wasserstoffstrome

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 30, 287 bis 291; 291 bis 320. — [2]) JB. f. 1890, 2075 ff.

bei 100° 5 Mol. Wasser ab; das so gebildete *Aethylhydroberberin* wurde aus der Lösung in Chloroform und (wässerigem) Alkohol durch vorsichtiges Ueberschichten mit Essigäther in den schon beschriebenen Nadeln, $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . 4H_2O$, erhalten, aus der alkoholischen Lösung, durch directes Mischen mit Essigäther bis zur beginnenden Fällung, dagegen in kleineren Nädelchen mit nur 3 Mol. H_2O. Beim Erhitzen auf 100° ergaben beide Modificationen die *Verbindung* $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . H_2O$. Das Aethylhydroberberin war im Gegensatz zum Hydroberberinäthylhydroxyd luftbeständig und nicht alkalisch reagirend. Mit Jodäthyl regenerirte es nicht, wie früher angenommen wurde, Hydroberberinäthyljodid; es lieferte damit vielmehr das mit letzterem isomere *Aethylhydroberberinhydrojodid*, $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HJ$, das demgemäſs auch durch Zusammenbringen der Base mit Jodwasserstoffsäure zu erhalten war. Merkwürdigerweise wurde dieses Salz durch Kalilauge nicht zersetzt, wonach es scheint, als ob das Aethylhydroberberin eine quaternäre Ammoniumbase sei. Ueber die Zusammensetzung und die Schmelzpunkte der von Ihm dargestellten *Hydroberberinäthyl-* und *Aethylhydroberberinverbindungen* giebt Link eine Tabelle, an welche sich die folgende Uebersicht anlehnt:

Hydroberberinäthylverbindungen:	*Aethylhydroberberinverbindungen:*
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5OH . 4H_2O$ 163 bis 165°	$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . (1+2)$ oder $(1+3) H_2O$ 240 bis 245°
$(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl)_2 . 5H_2O$ 225 bis 226°	$[C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HCl]_2 . 5H_2O$ 261 bis 263°
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5AuCl_4$ 180 bis 181°	$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HAuCl_4$ 184 bis 185°
$(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl)_2 . PtCl_4$ 229 bis 230°	$[C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4]_2 . H_2PtCl_6$ 220 bis 221°
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Br$ 250 bis 251°	$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HBr$ 245 bis 246°
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J . H_2O$ 227 bis 228°	$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HJ$ 241 bis 242°
$(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5NO_3 . H_2O$ 243 bis 244°, nach Gaze)	$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HNO_3 . 2H_2O$ 131 bis 132°

Das Aethylhydroberberin ist hier vorläufig noch als tertiäre Base formulirt.

R. Mayer [1]) untersuchte die aus *Berberin* erhältlichen *Pyridincarbonsäuren*. Für die bei der Oxydation des Alkaloïds mit Salpetersäure entstehende Pyridintricarbonsäure, die *Berberonsäure*, beobachtete Er den Schmelzpunkt 235°. Die aus letzterer durch Erhitzen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid erzeugte Dicarbonsäure *(Beronsäure)* [2]), $C_5H_3N(COOH)_2$, welche Nadeln vom Schmelzpunkte 249° bildete, war identisch mit *Cinchomeronsäure*, wie sich insbesondere aus der durch R. Köchlin ausgeführten krystallographischen Untersuchung der monosymmetrischen *Salzsäureverbindung*, $C_7H_5NO_4 . HCl$ [3]), ergab [4]). Mit Chinolin erhitzt, lieferte die Beronsäure *Isonicotinsäure*, $C_6H_5NO_2$, vom Schmelzpunkte 305°. Aus diesen Zersetzungen folgt, dafs die Berberonsäure zwei Carboxyle in der $\beta\gamma$-Stellung enthält; aus der Rothfärbung, die sie mit Ferrosulfat zeigt, dafs das dritte Carboxyl eine α-Stellung innehat. Da aber die $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure mit Berberonsäure nicht identisch ist, so mufs letztere eine $\alpha'\beta\gamma$-Tricarbonsäure sein [5]). — Die in der Mutterlauge von der Darstellung der Berberonsäure durch Weidel [6]) beobachtete und für eine Nitroverbindung gehaltene Substanz zeigte sich, weiter gereinigt, mit der Beronsäure identisch.

J. A. Battandier [7]) stellte das *Glaucin* [8]) aus *Glaucium luteum* dar, indem Er den concentrirten Saft der Blätter mit Ammoniak und Petroleumäther behandelte, letzterem das Alkaloïd mit essigsaurem Wasser entzog und es dann mit Ammoniak ausfällte. Es wurde derart als weifse, käseartige Masse gewonnen, die im Allgemeinen das von Probst [8]) beschriebene Verhalten zeigte. Bezüglich der Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure wird nur hinzugefügt, dafs hierdurch in der Kälte zunächst ein schönes Himmelblau entstehe, welches erst nach längerer Zeit

[1]) Monatsh. Chem. 13, 344 bis 356; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 361 bis 373. — [2]) Fürth, JB. f. 1881, 762. — [3]) Vgl. Skraup, JB. f. 1880, 823 f. — [4]) Vgl. auch Pictet in Seiner im JB. f. 1888, 2236 angeführten Alkaloïd-Monographie, S. 49. — [5]) Für diese hat sie auch schon Weber, JB. f. 1887, 1830, erklärt. Vgl. ferner JB. f. 1888, 2231. (*C. L.*) — [6]) JB. f. 1878, 895. — [7]) J. pharm. chim. [5] 25, 350 bis 351. — [8]) Berzelius' JB., 20 (f. 1839), 331.

in den beim Erwärmen sich sogleich entwickelnden violetten Ton übergehe. Die alkoholische Lösung gab mit Bromwasserstoffsäure farblose, jedoch leicht rosa werdende, prismatische Nadeln des *Hydrobromids.*

Derselbe[1]) berichtete über die Gegenwart eines anderen Alkaloïdes, des *Fumarins*[2]), im *rothen Hornmohn*, *Glaucium corniculatum var. phoeniceum.* Es wurde charakterisirt: durch die Löslichkeitsverhältnisse, die violette Farbenreaction, welche es mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte erzeugte, und durch das in Octaëdern krystallisirende *Platindoppelsalz*[3]). Ueber Schmelzpunkt und Zusammensetzung wird nichts angegeben. Ein in der Papaveracee *Eschscholtzia californica* vorhandenes Alkaloïd[4]) gab mit Schwefelsäure eine der des Fumarins sehr ähnliche Farbenreaction, jedoch konnte das Platinsalz nicht krystallisirt erhalten werden. — Von Fumariaceen lieferte, abgesehen von mehreren *Fumaria*-Arten, *Dielytra formosa* krystallisirtes Fumarin; das gleiche Alkaloïd schien aber auch, nach der Schwefelsäurereaction zu schliefsen, in *Corydalis* vorzukommen[5]); vielleicht ist es ferner im Genus *Hypecoum* enthalten.

J. J. Dobbie und Al. Lauder[6]) unternahmen das Studium des *Corydalins*[7]), wozu Sie von Schuchardt in Görlitz bezogene Präparate dieses Alkaloïds benutzten. Letzteres konnte am besten durch Krystallisation aus Aether-Alkohol im dunkeln, kühlen Raume rein gewonnen werden. Es bildete dann farblose, flache Prismen, die sich, gleich ihrer Lösung, unter der Einwirkung von Licht oder Wärme rasch gelb färbten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 134,5°. Die Zusammensetzung wird durch $C_{22}H_{29}NO_4$ ausgedrückt[8]). In Aether löste das Alkaloïd sich leicht, schwieriger in Alkohol, und zwar mit alkalischer Reaction, kaum in Wasser.

---

[1]) Compt. rend. 114, 1122 bis 1123. — [2]) Vgl. Reichwald, JB. f. 1889, 2010 f. — [3]) Vgl. Preufs, JB. f. 1866, 483. — [4]) Vgl. Walz, Berzelius' JB. 25 (f. 1844), 543. — [5]) Siehe die folgenden Referate. — [6]) Chem. Soc. J. 61, 244 bis 249; 605 bis 611. — [7]) Vgl. Wicke, JB. f. 1866, 480 f.; Reichwald, JB. f. 1889, 2012; Adermann, JB. f. 1891, 2118. — [8]) Der Kohlenstoff wurde 0,2 Proc. höher, der Wasserstoff 0,05 Proc. niedriger gefunden, als diese Formel verlangt.

Die 1procentige alkoholische Lösung zeigte eine rechtsseitige Drehung von 5° 50′. Das *Sulfat* und das *Hydrochlorid* des Corydalins waren ihrer Leichtlöslichkeit wegen schwierig krystallisirbar. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{22}H_{29}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$, bildete einen ledergelben Niederschlag oder, aus heifsem Wasser krystallisirend, braune Nadeln. Das *Hydrobromid* und das *Hydrojodid*, $C_{22}H_{29}NO_4 . HBr$ resp. HJ, waren in kaltem Wasser wenig löslich, aus heifsem schieden sie sich in citronengelben Prismen aus. *Aethylschwefelsaures Corydalin*, $C_{22}H_{29}NO_4 . (C_2H_5)HSO_4 . H_2O$, krystallisirte in grofsen Prismen vom Schmelzpunkte 152,5°. *Corydalinmethyljodid*, $C_{22}H_{29}NO_4 . CH_3J$, wurde in weifsen Nadelbüscheln erhalten. Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure spaltete das Corydalin vier Methylgruppen ab, unter Bildung von *jodwasserstoffsaurem Corydalolin* oder *Apocorydalin*, $C_{18}H_{21}NO_4 . HJ$, einer in gelben Prismen krystallisirenden Verbindung, die zwischen 270 und 280° schmolz. Ihre wässerige Lösung gab mit Ammoniak einen in dessen Ueberschufs löslichen, röthlichen Niederschlag von freiem *Apocorydalin*; letzteres reducirte Silberlösung in der Kälte. — Der Verlauf der Oxydation des Corydalins mit übermangansaurem Kalium liefs vorläufig nur erkennen, dafs das Alkaloïd einen Pyridin- und einen Benzolring enthält.

M. Freund und W. Josephi [1]) gingen bei Untersuchungen über die *Alkaloïde aus der Wurzel von Corydalis cava (s. bulbosa s. tuberosa = Bulbocapnus cavus)* von Präparaten aus, die theils ebenfalls von Schuchardt, theils von Trommsdorff in Erfurt, sowie von Merck in Darmstadt bezogen waren. Die Trommsdorff'schen Präparate, die in erster Linie bearbeitet wurden, waren nach der Mittheilung von Al. Ehrenberg in folgender Weise dargestellt: Die zerkleinerte Droge wurde mit Spiritus erschöpft, der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende, schwach saure Lösung filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt und das abgeschiedene Basengemenge mit Aether aufgenommen; die concentrirte ätherische Lösung ergab nach einigem Stehen eine erste,

[1]) Ber. 1892, 2411 bis 2415.

dann auf Zusatz von Alkohol eine zweite, ziemlich beträchtliche Krystallfraction. Erstere schmolz bei etwa 160°, während letztere nach dem Umkrystallisiren aus Spiritus angenähert den nach Wicke[1]) dem *Corydalin* zukommenden Schmelzpunkt, 130°, zeigte. — Aus der Gesammtheit der untersuchten Präparate konnten im Ganzen vier gut charakterisirte Alkaloïde isolirt werden: *Corydalin*, *Corycavin*, *Bulbocapnin* und eine vorläufig noch namenlos belassene *Base*, die später, 1893, als *Corybulbin* bezeichnet ist. Die beiden erstgenannten Alkaloïde waren in überschüssigem Alkali unlöslich, die beiden letztgenannten darin löslich. Das *Corydalin*, mit welchem offenbar das von Adermann[1]) als *Isotetrahydroberberin* angesprochene Alkaloïd identisch ist, schmolz, in naher Uebereinstimmung mit der Angabe von Dobbie und Lauder, bei 133 bis 134°; seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{22}H_{27}NO_4$. Das *Hydrochlorid* und das *Hydrojodid* krystallisirten sehr schön. — Das *Corycavin* wurde nur in sehr geringer Menge gewonnen; es war vom Corydalin durch Krystallisation aus absolutem Alkohol, in dem es sich weniger leicht löste, zu trennen. Es bildete rhombische Tafeln vom Schmelzpunkte 214 bis 215° und von der Zusammensetzung $C_{23}H_{23}NO_5$. Sein *Hydrochlorid*, $C_{23}H_{23}NO_5 . HCl . H_2O$, das *Hydrojodid*, $C_{23}H_{23}NO_5 . HJ . H_2O$, und das *Platinsalz*, $(C_{23}H_{23}NO_5)_2 . H_2PtCl_6 . 2H_2O$, gaben das Krystallwasser bei 120 bis 130° noch nicht ab. Die *Jodmethylverbindung* schmolz bei 218°. — Das *Bulbocapnin*, das wohl schon Reichwald[1]), der es als *Corydalin* bezeichnete, in Händen hatte, trat nächst dem Corydalin in verhältnifsmäfsig gröfster Menge auf; es war sehr krystallisationsfähig und schmolz bei 198 bis 199°. In der vorliegenden Abhandlung wird ihm eine Formel mit zwei Stickstoffatomen ertheilt, die jedoch 1893 zu $C_{19}H_{19}NO_4$ berichtigt ist. Sein *Hydrochlorid*, das *Platindoppelsalz*, das *Hydrobromid* und *-jodid*, das *Sulfat* und *Nitrat* stellten gut krystallisirende Verbindungen vor. Die *Jodmethylverbindung* schmolz bei 250°. — Das *vierte Alkaloïd* endlich *(Corybulbin)* war in kleiner Menge

---

[1]) Siehe Note [7]) zum vorigen Referat.

in dem Schuchardt'schen Präparat enthalten; es schmolz bei 205 bis 207°[1]).

W. R. Dunstan und J. C. Umney[2]) führten eine neue Untersuchung über die *Alkaloïde aus Aconitum napellus* aus. Sie verwendeten dazu Wurzelknollen von auf Veranlassung der britischen pharmaceutischen Gesellschaft für diesen Zweck besonders gezüchteten Pflanzen. Aus dem in Aether löslichen Antheile der Alkaloïde wurde zunächst das krystallisirbare *Aconitin*, $C_{33}H_{45}NO_{12}$[3]), in Gestalt des *Hydrobromids* (Schmelzpunkt 163°) abgeschieden. Die Mutterlauge dieses Salzes enthielt die nicht krystallisationsfähigen *Hydrobromide* zweier amorphen Alkaloïde, für welche die Bezeichnungen *Napellin*[4]) und *Homonapellin* gewählt werden. Ein viertes Alkaloïd wurde mit Chloroform ausgeschüttet und als *Aconin*, $C_{26}H_{41}NO_{11}$, erkannt[5]). Die Quantität der drei amorphen Alkaloïde war mehr als zweimal so groſs wie die des Aconitins.

W. R. Dunstan und F. W. Paſsmore[6]) studirten ferner nochmals die *Hydrolyse des Aconitins* durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, wobei Sie fanden, daſs derart, entsprechend den Angaben von Wright und Luff[7]), nur *Aconin* und *Benzoësäure* gebildet werden: $C_{33}H_{45}NO_{12} + H_2O = C_{26}N_{41}NO_{11} + C_7H_6O_2$. Das Aconin schmolz bei 132° und zeigte in wässeriger Lösung bei 15° $[\alpha]_D = +\frac{1,65^{\circ}.100}{2.3,54.1,01} = +23^{\circ}$. Es gelang jetzt, einige Salze davon krystallisirt zu gewinnen, namentlich das *Hydrochlorid*, das aus alkoholischer Lösung durch Aether in Nadelrosetten, $C_{26}H_{41}NO_{11}.HCl.2H_2O$, abgeschieden wurde, bei 175,5° schmolz

---

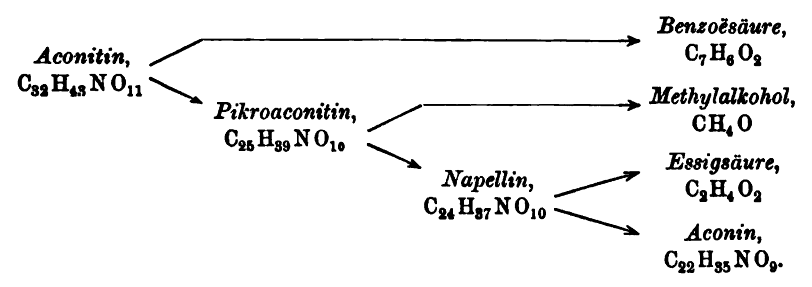
[1]) Es sei hier noch auf eine an die Arbeiten von Reichwald und Adermann sich anschlieſsende Dissertation von Birsmann über die *Alkaloïde der Corydalis nobilis*, Dorpat 1892, hingewiesen. — [2]) Chem. Soc. J. **61**, 385 bis 394. (Formelberichtigungen S. 1113.) — [3]) JB. f. 1891, 2121. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 1720. — [5]) Die hier mitgetheilten Resultate sowohl wie auch die angewandten Trennungsverfahren stimmen zu einem guten Theil mit denjenigen von Jürgens, JB. f. 1885, 1721 ff., überein. Die Verfasser erwähnen dies merkwürdiger Weise nicht; Sie führen zwar die Arbeit von Jürgens an, aber nur mit Bezug auf die Löslichkeit des Aconitins. — [6]) Chem. Soc. J. **61**, 395 bis 404. — [7]) JB. f. 1878, 902.

und, ähnlich dem bromwasserstoffsauren Aconitin, im Gegensatz zum freien Alkaloïd linksdrehend war: es zeigte in wässeriger Lösung bei 15° $[\alpha]_D = -\frac{0{,}9^0 . 100}{2 . 5{,}75 . 1{,}015} = -7{,}71^0$. Beim Erhitzen mit Benzoësäureäther in Alkohol auf 130° lieferte das Aconin *Apoaconitin* ($C_{33}H_{43}NO_{11}$ = *Benzoylapoaconin*) [1]. Salpetrige Säure wirkte auf Aconin nicht ein; übermangansaures Kalium gab damit Oxalsäure; mit Jodmethyl konnte kein krystallinisches Product erzielt werden. *Aconitinmethyljodid* dagegen wurde in blafsgelben Krystallrosetten, $C_{33}H_{45}NO_{12} . CH_3J$, gewonnen, die bei 219,5° schmolzen.

Al. Ehrenberg und C. Purfürst [2]) kamen bei Untersuchungen, die ebenfalls das *Aconitin* zum Gegenstand hatten, zu Resultaten, welche von den vorstehend wiedergegebenen wesentlich abweichen. Als wahrscheinlichsten Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Alkaloïds, das nach Umkrystallisirung aus Aether den Schmelzpunkt 193 bis 194° zeigte, nehmen Sie $C_{32}H_{43}NO_{11}$ an. Bei längerem Kochen mit Wasser, bis vollständige Lösung eingetreten war, spaltete das Aconitin sich in erster Linie in Benzoësäure und „*Pikroaconitin*", $C_{25}H_{39}NO_{10}$, letzteres sodann sich weiter in *Methylalkohol* und „*Napellin*", $C_{24}H_{37}NO_{10}$. Diese Spaltbasen, von denen die erste einen sehr bitteren Geschmack besitzt, sind beide schon in der Aconitwurzel vorgebildet und begleiten das Hauptalkaloïd in dem sogenannten amorphen Alkaloïd. Bei der Hydrolyse des Aconitins krystallisirten sie zusammen als *Benzoate* in Nadeln aus. Hieraus durch Schwefelsäure abgeschieden und mit Aether aufgenommen, blieben sie bei dessen Verdunsten als amorphe, weifse Massen zurück. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° ging die Zerlegung des Aconitins noch weiter, indem das Napellin dann in *Essigsäure* und *Aconin*, $C_{22}H_{35}NO_9$, gespalten wurde. Der Verlauf der Hydrolyse läfst sich sonach folgendermafsen darstellen:

---

[1]) Vgl. JB. f. 1878, 903. — [2]) J. pr. Chem. [2] 45, 604 bis 613.



Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure wurden ferner aus dem Aconitin vier, aus dem Aconin drei Methylgruppen abgespalten. — Bei der trockenen Destillation des letzteren mit Baryt wurden gasförmige Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, Methylamin, ein bei 245 bis 250° übergehendes, nicht basisches Product, vermuthlich paraffinartiger Natur, und ein um 240° siedendes basisches Oel gewonnen, das wahrscheinlich im Wesentlichen aus *Tetrahydrochinolin* bestand.

P. Carles[1]) empfahl zur Bereitung von (neutralem) *schwefelsaurem Chinin* in leichten, wolligen Krystallen, wie es für die arzneiliche Anwendung vielfach zweckmäfsig sei, die nämliche Methode, die Er schon vor längerer Zeit[2]) für die quantitative Bestimmung des Chinins angegeben hat, nämlich das Aussalzen mittelst einiger in die Lösung geworfener Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak.

E. Grimaux[3]) stellte einige *Doppelsalze des Chinins* mit zwei Säuren dar. Aus basischem *Chininsulfat*, in welchem Er nach Seiner Untersuchung über das Chinindimethyljodid[4]) die Säure nicht an den Chinolinstickstoff, sondern an das zweite, wahrscheinlich einem Piperidincomplex angehörige Stickstoffatom gebunden annimmt — $[C_9H_5(OCH_3)N-CH_2-C_9H_{14}ON]_2 . H_2SO_4$ —, erhielt Er die krystallisirbaren *Doppelsalze* $Ch_2 . H_2SO_4 . 2HCl . 3H_2O$; $Ch_2 . H_2SO_4 . 2HBr . 3$ oder $. 4H_2O$ und $Ch_2 . H_2SO_4 . 2HJ . 2$ oder $. 4H_2O$. Das *Sulfathydrochlorid* ist fast im gleichen Ge-

---

1) Bull. soc. chim. [3] 7, 108 bis 111. — 2) JB. f. 1870, 1028; f. 1872, 927. — 3) Compt. rend. 115, 608 bis 610; Bull. soc. chim. [3] 7, 819 bis 822. — 4) Dieser JB., S. 2413.

wicht Wasser löslich und deshalb vielleicht zu subcutanen Einspritzungen brauchbar. Ein entsprechendes Doppelsalz mit nur 1 Mol. Chlorwasserstoff konnte nicht isolirt werden. *Chininphosphat* [1]) lieferte die *Doppelsalze* $Ch_2 . H_3PO_4 . 2HCl . 9H_2O$; $Ch_2 . H_3PO_4 . 2HBr . 7H_2O$ und $Ch_2 . H_3PO_4 . 2HJ . 6H_2O$.

Derselbe und A. Arnaud [2]) betonten, dafs die *Umwandlung des Cupreïns in Chinindimethyljodid* nach der von Ihnen [3]) aufgefundenen Methode, entgegen der Behauptung von Hesse [4]), nahezu quantitativ verlaufe [5]).

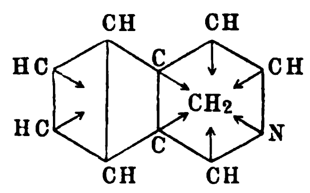
Dieselben [6]) stellten *Chinopropylin*, *Chinoïsopropylin* und *Chinamylin* aus Cupreïn dar, in ähnlicher Art, wie Sie daraus das Chinäthylin [7]) und das Chinin selbst [8]) erhalten hatten. Das *Chinopropylin*, $C_{19}H_{21}N_2O(OC_3H_7)$, wurde aus dem auch beim Chinäthylin als Lösungsmittel angewandten, mit Aether gesättigten wässerigen Ammoniak als Hydrat — mit wie viel Wasser, ist nicht gesagt — in langen Nadeln gewonnen; entwässert schmolz es bei 164°. Es gab ein nadelförmiges *Sulfat*, $[(C_{22}H_{28}N_2O_2)_2 . H_2SO_4]_2 . 3H_2O$. Das *Chinoïsopropylin* glich äufserlich dem vorigen Alkaloïd; es schmolz bei 154°. Es lieferte ein ebenfalls nadelförmiges *Sulfat*, $(C_{22}H_{28}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 . H_2O$. Das *Chinamylin*, $C_{19}H_{21}N_2O(OC_5H_{11})$, war amorph und schmolz bei 167°. Sein basisches (neutrales) *Sulfat* bildete Nadeln der Zusammensetzung $(C_{24}H_{32}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 . 2H_2O$ [9]).

M. Freund und W. Rosenstein [10]) erhielten *Dimethylcinchonin* $[C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O]$ durch Behandeln von Methylcinchoninmethyljodid [11]) mit Kalilauge. Es bildete ein gelbliches Oel. Das *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{26}N_2O . HCl$, krystallisirte in Blättchen vom Schmelzpunkte 124 bis 125°, das etwas schwerer lösliche *Hydrobromid*, $C_{21}H_{26}N_2O . HBr$, in solchen vom Schmelz-

[1]) Hesse, JB. f. 1865, 443. — [2]) Compt. rend. **114**, 548 bis 549; vgl. auch Ann. Chem. **267**, 379 bis 380. — [3]) JB. f. 1891, 2125 f. — [4]) Daselbst, S. 2126. — [5]) Vgl. dazu O. Hesse, Ann. Chem. **269**, 143 bis 144. — [6]) Compt. rend. **114**, 672 bis 673. — [7]) JB. f. 1891, 2127. — [8]) Daselbst, S. 2126. — [9]) Eine Ihre Arbeiten über Cupreïnäther zusammenfassende und in einigen Punkten ergänzende Abhandlung veröffentlichten die Obigen im Bull. soc. chim. [3] 7, 304 bis 312. — [10]) Ber. 1892, 880 bis 882. — [11]) Claus und Müller, JB. f. 1880, 976 f.

punkte 111°; das sehr schwer lösliche *Hydrojodid* schmolz schon bei 74°. *Dimethylcinchoninmethyljodid*, $C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O.CH_3J$, eine gut krystallisirende Verbindung, schmolz bei 175 bis 177°.

Ad. Claus [1]) sah Sich durch diese Publication veranlaſst, aus einer gröſseren Abhandlung von Ihm über die *Alkylderivate der Chinaalkaloïde* [2]) folgende allgemeine Ergebnisse bezüglich der *Monoalkylderivate* vorweg mitzutheilen: Dasjenige Stickstoffatom der Chinaalkaloïde, an welches sich das erste Halogenalkyl addirt, hat nicht die Bindungsverhältnisse des Chinolinstickstoffs, sondern die des Isochinolin- oder des Pyridinstickstoffs [3]). In den *tertiären Basen*, die *aus den Halogenalkylverbindungen des Pyridins, des Isochinolins* und *der Chinaalkaloïde* durch Kali gebildet werden, ist der zweiwerthige Methylen- oder Alkylidenrest zwischen das Stickstoff- und das zu diesem in γ-Stellung befindliche Kohlenstoffatom getreten, wie es für das sogenannte *Methylisochinolin* die folgende Formel veranschaulicht:



Derselbe [4]) bespricht in der eben erwähnten Abhandlung über die *Chinaalkaloïde* zunächst *Alkylderivate des Chinidins*, die Er in Gemeinschaft mit C. Otten und Fr. Hieber untersucht hat. *Chinidinmethyljodid* bildete farblose Nadeln, $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.H_2O$, und zwar vom Schmelzpunkte 248°; *Chinidinäthyljodid*, $Chd.C_2H_5J$, Nadeln, die ebenfalls bei 248°, das entsprechende *Bromid* Nadeln, $Chd.C_2H_5Br.H_2O$, welche bei 238° schmolzen.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 45, 398 bis 400. — [2]) Siehe nachstehendes Referat. — [3]) Vgl. Claus und Himmelmann, JB. f. 1880, 947; Claus und Tosse, JB. f. 1883, 1314 f.; Claus und Edinger, JB. f. 1888, 1213; Edinger, JB. f. 1890, 951. — In einer späteren Publication (dieser JB., S. 2414) erinnert Claus daran, daſs auch die von Ihm und Weller (JB. f. 1881, 944) beobachtete Bildung von Cinchoninsäure aus Aethylcinchonidin gegen die Bindung des ersten Halogenalkyls an die Chinolingruppe spreche. — [4]) Ann. Chem. 269, 232 bis 294.

Methylchinidin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$, und *Aethylchinidin*, $C_{20}H_{23}(C_2H_5)N_2O_2$, wurden nur als gelbe Oele erhalten. *Chinidinbenzylchlorid* stellte eine glasartige Masse vor, die bei 190 bis 195° schmolz, das zugehörige *Platindoppelsalz*, $Chd.C_7H_7Cl.HCl.PtCl_4$, ein gelbrothes, krystallinisches Pulver. *Chinidindimethyljodid* krystallisirte in gelben, anscheinend rhombischen Tafeln, $(Chd.2CH_3J)_2.3H_2O$, die um 150° schmolzen, *Chinidindiäthyljodid*, $Chd.2C_2H_5J$, in hellgelben Tafeln oder kleinen Prismen mit 1 Mol. H_2O oder in röthlichgelben derben Säulen mit $1^1/_2 H_2O$; es schmolz unter lebhafter Zersetzung bei 205°. Chinidin(mono)-äthylhydroxyd wurde durch Kaliumpermanganat zu *Aethylchitenidin* oxydirt, das in farblosen oder gelblichen Tafeln oder Prismen, $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O_4.4(?)H_2O$, vom Schmelzpunkte 287°, krystallisirte, ein *Platinsalz*, $C_{21}H_{26}N_2O_4.H_2PtCl_6$, als krystallinischen Niederschlag und ein *Sulfat* in Krystallrosetten lieferte. — In Gemeinschaft mit C. Andrée und J. Waldbauer wurden ferner *Benzylderivate des Cinchonins und des Cinchonidins* studirt. *Cinchoninbenzylchlorid*[1]) ergab mit Kaliumpermanganat in schwach schwefelsaurer Lösung eine vorläufig als *Benzyldioxycinchotenin* bezeichnete Verbindung $C_{18}H_{19}(C_7H_7)N_2O_5$, in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 278°, welche folgende krystallisirbare *Salze* lieferte: $C_{25}H_{26}N_2O_5.2HCl.H_2O$; $C_{25}H_{26}N_2O_5.H_2SO_4.xH_2O$; $C_{25}H_{26}N_2O_5.HNO_3.2H_2O$ und $C_{25}H_{26}N_2O_5.H_2PtCl_6$. Mit Jodmethyl oder mit Bromäthyl vereinigte sie sich zu *Benzyldioxycinchotenindimethyljodid*, $C_{25}H_{26}N_2O_5.2CH_3J$, resp. *Benzyldioxycinchotenindiäthylbromid*, $C_{25}H_{26}N_2O_5.2C_2H_5Br$, gelben, nadelförmigen Körpern, die bei 205° und bei 210° schmolzen. *Cinchonidinbenzylchlorid*, in octaëdrischen Krystallen, $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl.H_2O$, vom Schmelzpunkte 198° erhalten, wurde durch Kaliumpermanganat analog zu „*Benzyldioxycinchotenidin*", $C_{18}H_{19}(C_7H_7)N_2O_5$, oxydirt, welches in Nadeln vom Schmelzpunkte 248° krystallisirte. *Benzylcinchonidin*, $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$, resultirte als gelbes Oel. — Zusammen mit Fr. Ulrich wurden folgende *Cinchonidindiammoniumjodide* untersucht: *Cinchonidindimethyl-*

---

[1]) Claus und Treupel, JB. f. 1880, 976 f.

jodid [1]), $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.CH_3J$, röthliche Prismen mit 2 Mol. H_2O oder gelbe, wasserfreie Krystalle; *Cinchonidindiäthyljodid*, Cchd $.(C_2H_5J)_2$, rothgelbe Säulen mit 2 Mol. H_2O oder gelbe, wasserfreie Tafeln; *Cinchonidinmethyläthyljodid*, Cchd$.CH_3J.C_2H_5J$, rothgelbe, tafelförmige Krystalle mit 2 Mol. H_2O, entwässert bei 243 bis 245° schmelzend; das damit isomere *Cinchonidinäthylmethyljodid*, Cchd $.C_2H_5J.CH_3J$, citronengelbe, dünne Tafeln ohne Krystallwasser, bei 255° schmelzend; *Cinchonidinmethylhydrojodid*, Cchd$.CH_3J.HJ$, blafsgelbe Prismen mit $1H_2O$, vom Schmelzpunkte 240 bis 242°, und *Cinchonidinäthylhydrojodid*, Cchd$.C_2H_5J.HJ$, hochgelbe Prismen mit $1H_2O$, vom Schmelzpunkte 225°. Letztere Krystalle sind nach Miers hemimorph-monoklin, mit dem Axenverhältnifs 1,0849:1:1,6775 und $\beta = 78°39'$, begrenzt von (100), (101), (001), $(10\bar{1})$, (110, meistens (?) nur links), (011, rechts) und (012, rechts) [2]). Die Krystallformen der anderen fünf Dijodide sind schon früher von Fock [3]) beschrieben. — Durch E. Schenk wurde das *Cinchonindiäthylbromid*, Ch$.2C_2H_5Br$, dargestellt, das entweder in gelben Säulen und Tafeln mit 2 Mol. H_2O oder in wasserfreien Krystallen auftrat. Aus Cinchoninmonoäthylbromid und überschüssigem Jodäthyl erhielt der Genannte durch Erhitzen auf 140° Cinchonindiäthyljodid. — Im Anschlufs an frühere Untersuchungen über die blausauren Salze organischer Basen [4]) hat Claus ferner in Gemeinschaft mit O. John das *Cinchoninäthylcyanid*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5CN$, eine in Nadeln oder Säulen vom Schmelzpunkte 160 bis 165° krystallisirende Verbindung, dargestellt, sowie eine Anzahl *Doppelsalze aus Cinchonin- und Chinolinhalogenalkylverbindungen mit Quecksilber- und Silbercyanid.* — Im Verein mit C. Heyl und J. Zwick wurde endlich die Zersetzung der *Cinchonindiäthylhalogenverbindungen* durch Alkali untersucht. Es bildet sich dabei primär eine als *Diäthylidencinchonin* bezeichnete Base $C_{23}H_{30}N_2O = (CH_3{-}CH)_2 C_{19}H_{22}N_2O$, welche sich aber sofort theilweise zu „*Diäthyliden-*

---

[1]) Vgl. Claus und Bock, JB. f. 1880, 975. — [2]) In den beigegebenen Figuren sind die Buchstabenbezeichnungen für (101) und für $(10\bar{1})$, *r* und *d*, mit einander verwechselt. (*C. L.*) — [3]) JB. f. 1882, 1109. — [4]) Claus und Merck, JB. f. 1883, 623.

cinchoxin“, $[(CH_3\text{–}CH)_2C_{19}H_{22}N_2O]_2O$, oxydirt. Die beiden Producte lassen sich mittelst Aethers, worin nur die erste Base löslich ist, trennen. Das *Diäthylidencinchonin* stellt ein gelbes, das Diäthylidencinchoxin ein rothes Pulver vor. Was die Constitution des Diäthylidencinchonins anbetrifft, so ist die Bindung derjenigen Aethylidengruppe, welche aus dem an das Cinchonin zuerst addirten Halogenäthyl entsteht, aus dem im vorhergehenden Referat Gesagten und der dort wiedergegebenen Formel ersichtlich; die andere Aethylidengruppe, welche dem zuletzt an den Chinolinstickstoff addirten Halogenalkyl entstammt, wird in der Art gebunden betrachtet, wie es für das *Methyl(en)chinolin* als Prototyp die folgende Formel ausdrückt:

```
        CH      CH
HC           C         CH

HC           C         CH
        CH      N
                ||
                CH2
```

In diesen beiden Formeln wird namentlich dem Umstande Rechnung getragen, dafs die Basen vom Typus des Alkyl(en)pyridins und -isochinolins Salze geben, welche von den ursprünglichen Halogenalkylverbindungen verschieden sind, die Basen vom Typus des Alkyl(en)chinolins dagegen Salze liefern, welche mit den ursprünglichen Halogenalkylverbindungen identisch sind. Im Diäthylidencinchoxin (Tetraäthylidendicinchoxin) wird eine Vereinigung zweier Aethylidenchinolincomplexe im Sinne der Gruppirung:

```
         N——N
         |  |
(CH3)CH-O-CH(CH3)
```

angenommen. Das Diäthylidencinchonin gab ein *Platindoppelsalz* $C_{23}H_{30}N_2O.H_2PtCl_6$ als gelbes Krystallpulver. Mit Bromäthyl vereinigte es sich weiter zu *Diäthylidencinchoninäthylbromid*, das von gleichzeitig entstandenem *Diäthylidencinchoxinäthylbromid* durch fractionirte Fällung mit Platinchlorid abgeschieden werden konnte; das *Diäthylidencinchoninäthylplatindoppelchlorid* wurde

als gelber Niederschlag der Zusammensetzung $(C_2H_4)_2C_{19}H_{22}N_2O . C_2H_5Cl . HCl . PtCl_4$ gewonnen; es schmolz bei 205°. Beim Kochen mit Kalilauge lieferte das Diäthylidencinchoninäthylbromid *Triäthylidencinchonin*, eine im freien Zustande nur als braunes Harz erhältliche Base, die ebenfalls in Form des *Platindoppelsalzes*, $(C_2H_4)_3C_{19}H_{22}N_2O . H_2PtCl_6$, das übrigens nur sehr schwierig einigermafsen rein abzuscheiden war, analysirt wurde. — Claus erwähnt endlich, dafs Er gemeinsam mit Fr. Kickelhayn und A. Gabriel aus den *Alkylhalogenverbindungen der Cinchoninsäure* (γ-Chinolincarbonsäure) dem Diäthylidencinchoxin entsprechende „*Alkylidencinchoxinsäuren*" dargestellt habe. Diese Versuche sind in einer anderen Abhandlung [1]) näher beschrieben [2]).

E. Grimaux [3]) schrieb eine Abhandlung über die *Jodmethylverbindungen des Chinins.* Aus *Chinindimethyljodid* erhielt Er durch Natronlauge schon in der Kälte neben einem in Methylalkohol leicht löslichen Harz eine darin wenig lösliche *Base* als gelbes, krystallinisches Pulver, das erst gegen 280° unter Zersetzung schmolz und grün fluorescirende Lösungen gab. Der Jodgehalt dieser Base war geringer, als der Abspaltung eines Moleküls Jodwasserstoff entsprechen würde. *p-Methoxychinolinmethyljodid* [4]) lieferte mit Natronlauge in der Kälte ebenfalls ein orangegelbes, krystallinisch-pulverförmiges Product, dessen Lösungen grüne Fluorescenz zeigten. Da nun andererseits Chininmonomethyljodid [5]) durch Alkali in der Kälte nicht angegriffen wird, so folgert der Genannte — in Uebereinstimmung mit Claus [6]) —, dafs sich in diesem das Halogenalkyl an das nicht dem Chinolinringe gehörende, stärker basische Stickstoffatom angelagert habe, entsprechend der Formel $C_9H_5(OCH_3)N{-}CH_2{-}C_9H_{14}ON{=}(CH_3, J)$. Ein isomeres Chininmonomethyljodid durch Einwirkung von Jodmethyl auf basisches oder normales Chinin-

[1]) Dieser JB., S. 2027. — [2]) Die Dissertationen der genannten elf Schüler von Claus sind zu Freiburg in den Jahren 1881 bis 1889 gedruckt. — [3]) Compt. rend. 115, 117 bis 120; Bull. soc. chim. [3] 7, 573 bis 576. — [4]) Skraup, JB. f. 1885, 1248. — [5]) Claus und F. (nicht P.) Mallmann, JB. f. 1881, 963. — [6]) Siehe S. 2409.

sulfat darzustellen, gelang nicht; es bildete sich nur die Dijodmethylverbindung.

Ad. Claus[1]) bestreitet in einem weiteren, über die *Alkylderivate der Chinaalkaloïde*, insbesondere *des Chinins*, sich verbreitenden Aufsatze, dafs aus den hier von Grimaux mitgetheilten Beobachtungen ein Schlufs auf die Anlagerungsart des Halogenalkyls im *Chininmonomethyljodid* statthaft sei; denn das von Diesem bei der Einwirkung von Natronlauge auf Chinindimethyljodid erhaltene Product sei eben keineswegs durch Zerspaltung nur der einen, an den Chinolinring gebundenen Jodmethylgruppe entstanden.

E. Jungfleisch und E. Léger[2]) bestätigten, dafs *Apocinchonin*, entsprechend der Angabe von Hesse[3]), beim Kochen des *Cinchonins* mit 50procentiger Schwefelsäure gebildet werde. Es begleitete das Cinchonibin auch wie Cinchonifin. Die das Cinchonigin (Hesse's Isocinchonin) und Cinchonilin begleitende amorphe Base[4]) wird mit dem *Diapocinchonin*[5]) identificirt, dabei indessen bemerkt, dafs letzteres von Hesse offenbar noch nicht rein abgeschieden worden sei. Eine Analyse dieses Alkaloïds ist nicht beigefügt, ebensowenig wie eine solche des Apocinchonins. — Beim Erhitzen des Cinchonins mit Salzsäure wurden aufser Apocinchonin und Diapocinchonin ebenfalls *Cinchonibin* und *Cinchonifin*, sowie *Cinchonigin* und *Cinchonilin* erhalten. Abgesehen von den beiden Oxycinchoninen, werden also durch Salzsäure und durch Schwefelsäure qualitativ dieselben Producte erzeugt.

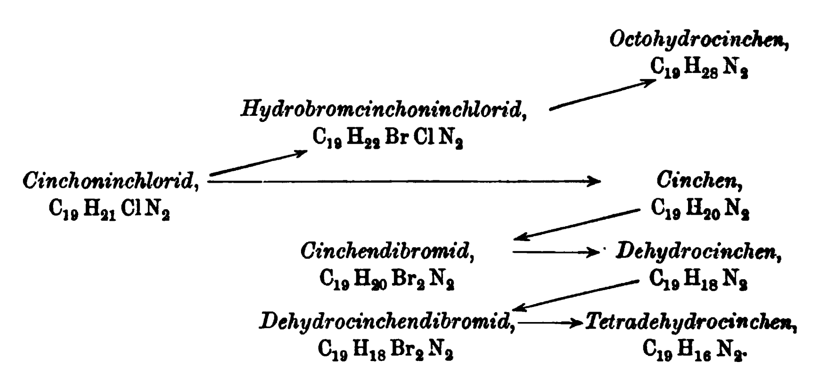
Von W. J. Comstock und W. Königs[6]) liegt eine neue Mittheilung vor über *Halogenderivate der Chinaalkaloïde*[7]), bei deren Untersuchung Sie, wie früher, durch K. Bernhart unterstützt wurden. Bezüglich der beiden *Cinchonindibromide* wird zunächst nachgetragen, dafs die *α-Verbindung*, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.H_2O$, Pyramiden bildete, die nach Muthmann rhombisch waren, während die wasserfreie *β-Verbindung* in lanzettförmigen Blätt-

[1]) J. pr. Chem. [2] 46, 336 bis 351. — [2]) Compt. rend. 114, 1192 bis 1195. — [3]) Vgl. JB. f. 1890, 2100. — [4]) JB. f. 1891, 2129 f.; auch Hesse, daselbst, S. 2130. — [5]) Hesse, JB. f. 1880, 966. — [6]) Ber. 1892, 1539 bis 1551. — [7]) JB. f. 1886, 1736; f. 1887, 2204.

chen, oft sternförmig vereint, krystallisirte. Eine ihrem Halogengehalte nach als *Cinchonindichlorid*, $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O$, anzusprechende, wahrscheinlich schon von Laurent[1]) beobachtete Base wurde durch Einleiten von Chlor in die abgekühlte Lösung von Cinchonin in Salzsäure erhalten; sie bildete Krystalle, deren Schmelztemperatur, je nachdem langsam oder schnell erhitzt wurde, bei 202 bis 204° oder bei 220 bis 230° lag. Beim Kochen mit äthyl- oder besser amylalkoholischem Kali schien daraus *Dehydrocinchonin* zu entstehen. Dehydrocinchonin (aus den Cinchonindibromiden dargestellt) lieferte beim Behandeln seines salzsauren Salzes mit Brom in einer Mischung von Chloroform und etwas Alkohol *Dehydrocinchonindibromid (Dibromcinchonin)*, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ (oder *Dibromdehydrocinchonin*, $C_{19}H_{18}Br_2N_2O$?), welches in kleinen Prismen vom Schmelzpunkte 172 bis 173° krystallisirte. — Aus Cinchoninchlorid ($C_{19}H_{21}ClN_2$) wurde durch Einwirkung von bei —17° gesättigter Bromwasserstoffsäure *Hydrobromcinchoninchlorid* gewonnen, dessen Krystalle die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}BrClN_2 . 2H_2O$ besafsen. Rauchende Jodwasserstoffsäure erzeugte hieraus bei 250° *Octohydrocinchen*, $C_{19}H_{28}N_2$, eine ölige Base, die durch Ueberführung in das *Chlorcadmiumdoppelsalz*, $C_{19}H_{28}N_2 . 2HCl . CdCl_2 . H_2O$, gereinigt und in Form des *Platinsalzes*, $C_{19}H_{28}N_2 . H_2PtCl_6$, weiter charakterisirt wurde. Dehydrocinchen ergab mit stärkster Bromwasserstoffsäure eine bromhaltige Base, jedenfalls *Hydrobromdehydrocinchen (Monobromcinchen)*, und mit Brom in Chloroformlösung *Dehydrocinchendibromid (Dibromcinchen)*, das als *Platindoppelsalz*, $C_{19}H_{18}Br_2N_2 . H_2PtCl_6$, analysirt wurde. Kochendes alkoholisches Kali führte dieses Dibromid in eine bromfreie Base über, wahrscheinlich *Tetradehydrocinchen* ($C_{19}H_{16}N_2$). Für die sauerstofffreien Cinchoninderivate ergiebt sich somit das folgende genetische Schema:

---

[1]) JB. f. 1847/48, 618 f.



Chinin addirte Brom unter Bildung von *Chinindibromid* [1]), das aus Benzol als $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 . C_6H_6$ krystallisirte und ein *zweifach bromwasserstoffsaures Salz* in Krystallen $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 . 2HBr . 2H_2O$ lieferte. — Etwas versteckt in die Abhandlung eingeschaltet ist eine interessante Betrachtung über die *Constitution* des in den Chinaalkaloïden mit dem Chinolin- oder Methoxychinolinring verbundenen *Atomcomplexes* $C_{10}H_{16}NO$; Königs kommt darin zu dem Schlufs, dafs diesem wohl ein ähnliches Ringsystem zu Grunde liege, wie es nach Merling [2]) im Tropin anzunehmen sei.

A. Schubert und Zd. H. Skraup [3]) berichteten ausführlicher über das *Verhalten von Chinidin (Conchinin) und Chinin gegen Jodwasserstoff* [4]). *Trihydrojodchinidin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3HJ$, schied sich aus der durch gelindes Erwärmen erhaltenen Lösung des Alkaloïds in der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,96 nach längerem Stehen in gelben Tafeln aus; nach dem Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 230°. Durch alkoholisches Ammoniak wurde es unter Bildung von *Dihydrojodchinidin*, $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2$, zersetzt, das sich in weifsen Nadeln absetzte und bei 218 bis 220° schmolz. Letzteres gab ein *Oxalat*, $(C_{20}H_{26}J_2N_2O_2)_2 . H_2C_2O_4$, in gelben, mikroskopischen Nädelchen, sowie ein *salzsaures Salz*,

---

[1]) Chinindibromid ist schon von Colson (JB. f. 1889, 2022) dargestellt. (*C. L.*) — [2]) JB. f. 1891, 2100. — [3]) Monatsh. Chem. 12, 667 bis 690; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 643 bis 666. — [4]) Vgl. Skraup, JB. f. 1891, 2133; Pum, daselbst, S. 2136.

$C_{20}H_{26}J_2N_2O_2.HCl$, in gelben Krystallkörnern. Salpetersaures Silber entzog dem Dihydrojodchinidin den addirten Jodwasserstoff, doch konnte aus dem Reactionsproduct keine krystallisirbare Verbindung isolirt werden. — *Trihydrojodapochinidin*, $C_{19}H_{22}N_2O_2.3HJ$, wurde durch dreistündiges Erhitzen der Lösung des Chinidins in Jodwasserstoffsäure erhalten; es krystallisirte in gelben Tafeln oder Nadeln aus, die unscharf um 252° schmolzen. Alkoholisches Ammoniak schied daraus *Dihydrojodapochinidin*, $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$, ab, das im Aussehen und Schmelzpunkt mit dem entsprechenden, nicht entmethylirten Producte übereinstimmte. Das *salzsaure Dihydrojodapochinidin*, $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2.HCl$, stellte lichtgelbe Nadeln vor. Salpetersaures Silber bildete aus dem freien Alkaloïd eine jodfreie Base zurück, die aber noch näher zu untersuchen blieb. — *Trihydrojodchinin* [1], $C_{20}H_{24}N_2O_2.3HJ$, mittelst Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,7 dargestellt, bildete hellgelbe, undeutlich tafelförmige Krystalle und schmolz unter Zersetzung bei 228 bis 230°. Mit alkoholischem Ammoniak lieferte es wesentlich *Monohydrojodchinin*, $C_{20}H_{25}JN_2O_2$, das als weifse, amorphe Masse, mit mehr oder weniger *Dihydrojodchinin*, $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2$ [2], gemengt, erhalten wurde, indefs unbeständig ist und leicht noch mehr Jodwasserstoff abspaltet. Durch Kochen mit Aetzkali wurden daraus neben regenerirtem Chinin noch drei andere Basen erhalten [3]. — *Trihydrojodapochinin*, $C_{19}H_{22}N_2O_2.3HJ$ [4], durch längeres Erhitzen von Chinin mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,96 zu gewinnen, bildete gelbe Krystalle, die bei etwa 236 bis 238° schmolzen [5]. Mit alkoholischem Ammoniak ergab es ein schwach gelbliches, undeutlich krystallinisches Gemenge von *Dihydrojodapochinin*, $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$, und *Monohydrojodapochinin*, $C_{19}H_{23}JN_2O_2$, worin aber ersteres vorwaltete [6]. Durch Kochen

---

[1]) Vgl. Lippmann und Fleifsner, JB. f. 1891, 2131 f. — [2]) In der vorläufigen Mittheilung nicht erwähnt. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 2420. Danach sind direct aus dem Hydrojodchinin nur zwei weitere Basen abgespalten. — [4]) Die Formel fehlt im Text. — [5]) In dem vorjährigen Berichte über diese Verbindungen, S. 2134, ist Z. 13 v. oben „Apochinin" zu streichen. — [6]) Von dem in der vorläufigen Mittheilung erwähnten anderen

mit alkoholischer Kalilauge wurden hieraus mehrere schwierig zu trennende Basen erzeugt.

G. Neumann[1]) machte sodann über die *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonidin* nähere Mittheilungen. *Trihydrojodcinchonidin*, $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$, wurde durch zweieinhalbstündiges Erwärmen des Alkaloïds mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,7 dargestellt; aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, bildete es gelblichweifse Nadeln, die bei 140° glasig wurden und bei 216° schmolzen. Mit 2 Mol. Ammoniak in Alkohol zusammengebracht, lieferte es entweder *Hydrojodcinchonidin*, $C_{19}H_{23}JN_2O$, als krystallinischen, bei 166° schmelzenden Niederschlag, oder *Dihydrojodcinchonidin*, $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$, welches der Hauptsache nach erst auf Zusatz von Wasser ausfiel[2]). Durch Kochen mit alkoholischem Kali wurde das Hydrojodcinchonidin in eine in Aether wenig lösliche, aus Alkohol in Täfelchen krystallisirende und bei 244° schmelzende Base $C_{19}H_{22}N_2O$ übergeführt, die *β-Cinchonidin* genannt wird[3]). Diese zeigte in ½procentiger alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -171,5°$. Weder ein salzsaures, noch ein schwefelsaures oder salpetersaures Salz des β-Cinchonidins konnten in krystallisirter Form erhalten werden; dagegen schieden sich das *neutrale* und das *saure Platindoppelsalz*, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2PtCl_6$ und $C_{19}N_{22}N_2O.H_2PtCl_6$, sowie das *weinsaure Salz*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6$, krystallinisch ab. Durch Silbernitrat wurde das Trihydrojodcinchonidin in eine andere Base umgewandelt, das *γ-Cinchonidin*. Dieses bildete Krystalle vom Schmelzpunkte 238° und zeigte in ½procentiger alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -164,6°$. Das *neutrale Platindoppelsalz*, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2PtCl_6$, schied sich pulverförmig, das *saure*, $C_{19}H_{22}N_2O.H_2PtCl_6$, in Warzen ab. — Das *β-Cinchonidin* lieferte beim Erwärmen mit Jodwasserstoff-

---

Trihydrojodapochinin, das mit Alkali nur Monohydrojodapochinin geben sollte, ist jetzt auffallender Weise gar nicht die Rede. — [1]) Monatsh. Chem. 13, 651 bis 662; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 530 bis 541. — [2]) Die Angaben über diese Verbindung sind unvollständig. — [3]) Dieselbe Bezeichnung hat früher Hesse (vgl. JB. f. 1890, 2099) für eine andere Modification des Cinchonidins (Homocinchonidin) gebraucht.

säure eine *Trihydrojodverbindung*, die in ihren physikalischen Eigenschaften völlig mit dem Trihydrojodcinchonidin übereinstimmte.

G. Pum [1]) hat die *Umwandlungen des Cinchonins* durch Addition und Wiederabspaltung von Jodwasserstoff genauer untersucht [2]). Das beim Kochen des *Di-* oder *Trihydrojodcinchonins* mit alkoholischer Kalilauge neben regenerirtem, in Aether unlöslichem *Cinchonin* gebildete ätherlösliche Product stimmte im Schmelzpunkt, 124 bis 126°, in der Zusammensetzung des *Hydrochlorids*, $C_{19}H_{22}N_2O . HCl . H_2O$, und anderen Punkten mit der nach der Vorschrift von Hesse [3]) durch Behandeln von Cinchonin mit concentrirter Schwefelsäure zu erhaltenden Base überein und wird deshalb als *Isocinchonin* bezeichnet [4]). Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf Trihydrojodcinchonin entstand als Nebenproduct ebenfalls dieses ätherlösliche *Isocinchonin*; das Hauptproduct war aber in diesem Falle nicht, wie zuerst angenommen, rückgebildetes Cinchonin, sondern ein diesem allerdings recht ähnliches, *β-Cinchonin* genanntes Alkaloïd. Es bildete Krystalle vom Schmelzpunkte 250 bis 252° und zeigte in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = + 195{,}77°$. Vielleicht ist es mit dem Cinchonifin oder dem Cinchonibin von Jungfleisch und Léger [5]) identisch. *β-Cinchoninsulfat* krystallisirte in verfilzten Nadeln, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 . H_2SO_4 . 2H_2O$, das *Platinsalz* entsprach der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O . H_2PtCl_6$. — Das *β-Cinchonin* gab, mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,7 erwärmt, eine dem Trihydro-

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 676 bis 690; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 555 bis 569. — [2]) Vgl. JB. f. 1891, 2136. — [3]) Vgl. daselbst, S. 2130. — [4]) Ueber die Drehung dieser Spaltbase ist nichts angegeben. Wie Skraup (siehe folgendes Referat) bemerkt, und wie es auch von vornherein anzunehmen war, ist sie identisch mit dem *Isocinchonin* von Comstock und Königs, welches allerdings demjenigen von Hesse in vielen Beziehungen gleicht, sich aber von demselben, wie Jungfleisch und Léger (JB. f. 1891, 2130) gefunden haben, durch entgegengesetztes Drehungsvermögen unterscheidet: es dreht (identisch mit Cinchonilin) ungefähr ebenso stark nach rechts, wie jenes (identisch mit Cinchonigin) nach links. (Die Spaltbasen aus den Halogenwasserstoffverbindungen der Chinaalkaloïde scheinen, beiläufig erwähnt, allgemein in demselben Sinne abzulenken, wie die ursprünglichen Alkaloïde.) — [5]) Siehe vorige Note.

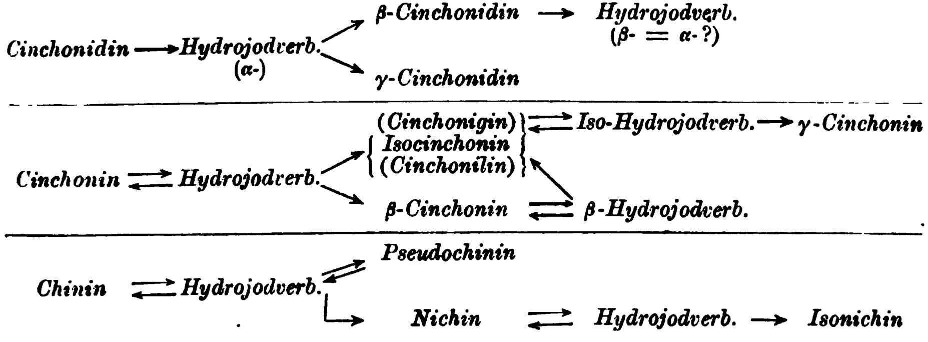
jodcinchonin äufserst ähnliche, bei 228 bis 229° schmelzende *Trihydrojodverbindung*, $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$, woraus durch alkoholisches Ammoniak, je nach dessen Menge, entweder die bei 187 bis 189° schmelzende *Dihydrojodverbindung*, $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$, oder eine bei 172 bis 173° schmelzende Verbindung, deren Jodgehalt wenigstens angenähert auf *Monohydrojod-β-cinchonin*, $C_{19}H_{23}JN_2O$, stimmte, abgeschieden wurde. Bei der totalen Abspaltung des Jodwasserstoffs aus dem β-Trihydrojodid wurde, einerlei ob sie mittelst alkoholischer Kalilauge oder salpetersauren Silbers geschah, neben Isocinchonin β-Cinchonin zurückgewonnen. — Das nach Hesse dargestellte *Isocinchonin* [1]) ergab eine ebenfalls in gelben Krystallen vom Schmelzpunkte 227 bis 229° auftretende *Trihydrojodverbindung*, $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$, aus der durch alkoholisches Ammoniak ein *Dihydrojodid*, $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$, in weifslichen Nadeln vom Schmelzpunkte 192 bis 193° abgeschieden wurde. Bei der Spaltung mittelst alkoholischer Kalilauge wurde daraus neben regenerirtem Isocinchonin eine in Aether unlösliche, als *γ-Cinchonin* bezeichnete Base erhalten. Diese krystallisirte in kleinen Nadeln, die bei 235° schmolzen. Sie gab ein *Sulfat* in wasserfreien Nadeln, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4$, sowie ein ebenfalls wasserfreies, krystallinisches *Platinsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O.H_2PtCl_6$.

Zd. H. Skraup [2]) machte in einer Mittheilung über *Umwandlungen der Chinaalkaloïde* etwas nähere, jedoch noch nicht von analytischen Belegen begleitete Angaben über die *aus der Hydrojodverbindung des Chinins* durch Abspaltung des Jodwasserstoffs *erhaltenen Basen* [3]). Sowohl mit alkoholischer Kalilauge, wie mit Silbersalzen wurden neben regenerirtem Chinin zwei als *Pseudochinin* und als *Nichin* bezeichnete Basen gebildet. Das *Pseudochinin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, zeigte im freien Zustande, nicht aber in seinen Salzen, manche Uebereinstimmung mit der Beschreibung, welche Lippmann und Fleifsner [4]) von Ihrem Isochinin gegeben haben. Es krystallisirte wasserfrei, schmolz bei 191°

---

[1]) Siehe Note [4]) auf voriger Seite. — [2]) Ber. 1892, 2909 bis 2912. — [3]) Vgl. S. 2417. — [4]) JB. f. 1891, 2131 f.

und war linksdrehend. Von seinen Salzen wurden das *neutrale Hydrochlorid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl$, und das *Nitrat*, die beide schwer löslich waren, in krystallisirter Form gewonnen, nicht aber das neutrale Sulfat, noch auch das saure Hydrochlorid. — Das *Nichin*, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, entstand aus dem Chinin unter Abspaltung von *Formaldehyd*: $C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O = C_{19}H_{24}N_2O_2 + CH_2O$. Es war sowohl im freien Zustande, wie in seinen Salzen, sehr krystallisationsfähig. — Das *Pseudochinin* lieferte eine *Hydrojodverbindung*, die mit derjenigen aus Chinin nicht nur nach ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch nach ihren Spaltungsproducten identisch war. — Auch das Nichin war fähig, sich mit Jodwasserstoffsäure zu einem krystallisirbaren *Trihydrojodnichin*, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . 3HJ$, zu vereinigen. Dieses ergab bei der Spaltung mit Kalilauge neben rückgebildetem Nichin *Isonichin*, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. — Die Umwandlungen der Chinaalkaloïde, wie sie von Skraup und Dessen Schülern beobachtet sind, seien in der folgenden Tafel, die sich den Uebersichten im vorjährigen Berichte anreiht, zusammengestellt:



Ed. Lippmann und F. Fleiſsner[1]) halten auf Grund neuer Versuche über die *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonin*[2]) Ihre Angabe, daſs das dabei zunächst sich ergebende Product *zweifach jodwasserstoffsaures Hydrojodcinchonin*, $C_{19}H_{23}JN_2O . 2HJ$, sei, gegen Skraup[3]) und Pum[4]), die

[1]) Monatsh. Chem. 12, 661 bis 666; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 637 bis 642. — [2]) JB. f. 1891, 2132 f. — [3]) Daselbst, S. 2134. — [4]) Daselbst, S. 2136.

dasselbe als einfach jodwasserstoffsaures Dihydrojodcinchonin betrachten, aufrecht. Die Basis dieses Salzes wird durch verdünntes wässeriges Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur in Freiheit gesetzt. Die mit alkoholischem Ammoniak abzuscheidende, bei 187 bis 190° schmelzende Verbindung stellt das *einfach jodwasserstoffsaure Hydrojodcinchonin*, $C_{19}H_{23}JN_2O.HJ$, vor. Diese entstand auch beim Zusammenbringen von freiem Hydrojodcinchonin mit dessen zweifach jodwasserstoffsauren Salze und wurde ihrerseits durch wässeriges Ammoniak unter Abscheidung des bei 158 bis 160° schmelzenden *Hydrojodcinchonins* weiter zerlegt; in letzterem wurde übrigens fast 1 Proc. Jod weniger und ebenso viel Kohlenstoff mehr gefunden, als die Formel $C_{19}H_{23}JN_2O$ verlangt. Das schon erwähnte *Platindoppelsalz* des Hydrojodcinchonins setzte sich aus verdünnterer Lösung in orangegelben Nädelchen ab.

Dieselben[1]) zeigten in einer weiteren Arbeit über *Hydrojodverbindungen einiger Chinaalkaloïde*, dafs das *Hydrojodcinchoninmonohydrojodid*, $C_{19}H_{23}JN_2O.HJ$, wie nach Ihrer Auffassung dieser Verbindung vorauszusehen war, auch einfach durch Auflösen von Hydrojodcinchonin in verdünnter, warmer Jodwasserstoffsäure dargestellt werden könne und andererseits nicht nur durch wässeriges, sondern auch durch alkoholisches Ammoniak, wenn man letzteres im Ueberschufs anwende, unter Abscheidung des freien Monohydrojodcinchonins zerlegt werde. Das *saure chlorwasserstoffsaure Hydrojodcinchonin*, $C_{19}H_{23}JN_2O.2HCl$, bildete weifse Nadeln. — *Trihydrojodchinidin*, $C_{20}H_{25}JN_2O_2.2HJ$, nach der Vorschrift von Schubert und Skraup[2]) in den von Diesen beschriebenen gelben Tafeln vom Schmelzpunkte 230° erhalten, verhielt sich gegen verdünntes, wässeriges Ammoniak ganz analog dem Cinchoninsalz, indem es dadurch in *Hydrojodchinidin* $C_{20}H_{25}JN_2O_2$, übergeführt wurde; letzteres krystallisirte aus Weingeist in Prismen, aus Aether in Nadeln und schmolz bei 205 bis 206°. Mit der Trihydrojodverbindung, also dem zweifach

[1]) Monatsh. Chem. 13, 429 bis 439; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 433 bis 443. — [2]) Dieser JB., S. 2416.

oder sauren jodwasserstoffsauren Salz, setzte es sich in alkoholischer Lösung zu *einfach* oder *neutralem jodwasserstoffsaurem Salz*, $C_{20}H_{25}JN_2O_2.HJ$, um — dem Dihydrojodchinidin der vorgenannten Chemiker —, das sich in Nädelchen vom Schmelzpunkte 217° ausschied. Von *anderen Salzen* des Hydrojodchinidins wurden noch dargestellt: $C_{20}H_{25}JN_2O_2.2HCl.5H_2O$; $C_{20}H_{25}JN_2O_2.H_2PtCl_6.H_2O$; $C_{20}H_{25}JN_2O_2.H_2SO_4.3H_2O$; $C_{20}H_{25}JN_2O_2.HNO_3$ und $C_{20}H_{25}JN_2O_2.2HNO_3$, sämmtlich krystallisirbar. — Das aus Trihydrojodchinin durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak abgeschiedene, schon früher [1]) beschriebene *Hydrojodchinin* gab auf die Formel $C_{20}H_{25}JN_2O_2$ gut stimmende Zahlen; aus Aether wurde es in grofsen Krystallen mit 1 Mol. Aethyläther erhalten, die nach Schrauf und M. Tscherne die trikline Combination (100), (010), (001) vorstellten. — Die Verhältnisse liegen also bei den Hydrojodverbindungen der Chinaalkaloïde diesen Untersuchungen zufolge einfacher, als es nach Skraup und Dessen Mitarbeitern den Anschein hatte.

F. A. Flückiger [2]) schrieb eine zusammenfassende Abhandlung über die *Verbreitung der Alkaloïde in den Strychnos-Arten.* Er bringt darin zunächst einen Nachtrag zu Seinem Aufsatz über das *Curare* [3]), bespricht dann die Species, in denen *Strychnin* und resp. oder *Brucin* aufgefunden sind, nämlich aufser *Str. Ignatii* [4]), *nux vomica*, *Tieute* und *colubrina* — worin jene beiden Alkaloïde 1818 und 1819 durch Pelletier und Caventou [5]) entdeckt wurden — zwei weitere asiatische und zwei westafrikanische Arten, und führt drittens acht mehr oder weniger alkaloïdfreie Arten aus Asien, Afrika und Südamerika an. — Bezüglich der *Strychnos nux vomica* theilte Er noch mit, dafs D. Steiger auf Seine Veranlassung das Holz derselben untersucht und darin unter Benutzung der Methode von Gerock [6]) 0,23 Proc. Strychnin und 0,08 Proc. Brucin gefunden habe.

H. Beckurts [7]) fand in der *Rinde von Strychnos nux*

---

[1]) JB. f. 1891, 2131. — [2]) Arch. Pharm. [3] 30, 343 bis 352. — [3]) JB. f. 1890, 2197. — [4]) JB. f. 1889, 2120. — [5]) Berzelius' JB. 1 (f. 1820), 95 f. — [6]) JB. f. 1889, 2484. — [7]) Arch. Pharm. [3] 30, 549 bis 552.

vomica[1]), die Er gemeinsam mit C. Vilmar nach der von Ihm und Holst[2]) ausgearbeiteten Methode untersuchte, 1,65 Proc. *Brucin* mit nur einer Spur *Strychnin* auf. In den Samen von *Strychnos potatorum*, die Er zusammen mit C. Peinemann auf Alkaloïdgehalt prüfte, konnte weder Strychnin noch Brucin nachgewiesen werden[3]).

J. E. Gerock und F. J. Skippari[4]) stellten Untersuchungen über den *Sitz der Alkaloïde in den Samen von Strychnos nux vomica und Ignatii*[5]) an, indem Sie Schnitte durch das Endosperm in Kaliumquecksilberjodidlösung legten und, nachdem das überschüssige Reagens ausgewaschen war, mit Schwefelwasserstoffwasser färbten. Es zeigte sich so, dafs nur in dem Zellinhalt, nicht in den Zellwandungen, Alkaloïdniederschläge entstanden waren. — Die Samen von *Strychnos potatorum* waren ganz frei von Alkaloïden[6]). Die gegentheilige Angabe von Rosoll [Note[5])] beruht jedenfalls auf irgend einer Verwechselung.

J. Tafel[7]) behandelte in einer neuen Arbeit über *Strychnin*[8]) zunächst weitere Abkömmlinge der *Isostrychninsäure*, $N{\equiv}C_{20}H_{22}O(COOH){=}NH$. Das schon beschriebene *salzsaure Nitrosamin* derselben, $HCl.N{\equiv}C_{20}H_{22}O(COOH){=}N{-}NO$, erlitt unter der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure die Fischer-Hepp'sche Umlagerung[9]) zu *Nitrosoïsostrychninsäure*, deren *Salzsäureverbindung* aus der Reactionslösung durch Aether als amorphe Masse gefällt wurde. Diese wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge im Ueberschufs versetzt und durch Neutralisation mit Salzsäure die freie Nitrosoïsostrychninsäure in gelbgrünen Nädelchen, $N{\equiv}C_{20}H_{21}(NO)O(COOH){=}NH.H_2O$, abgeschieden. Durch Kochen mit Kalilauge wurde diese nicht zersetzt. — Durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen des entwässerten Isostrychninsäure-Hydrojodids mit der vierfachen Menge Jodmethyl auf 100° wurde *Methylisostrychninsäure* erhalten, die aus ihrer Natriumsalzlösung auf

---

[1]) Vgl. voriges Referat. — [2]) JB. f. 1887, 2455; f. 1890, 2528. — [3]) Vgl. voriges und folgendes Referat. — [4]) Arch. Pharm. [3] 30, 555 bis 560. — [5]) Vgl. Rosoll, JB. f. 1884, 1435; Lindt, daselbst, S. 1642. — [6]) Vgl. voriges Referat. — [7]) Ann. Chem. 268, 229 bis 255. Als Mitarbeiter ist J. Vogel genannt. — [8]) Vgl. JB. f. 1891, 2136 ff. — [9]) JB. f. 1886, 781.

Zusatz von Essigsäure in kleinen Prismen der Formel $[N{\equiv}C_{20}H_{22}O(COOH){=}NCH_3]_2 . 5H_2O$ ausfiel. Sie zeigte beim Erhitzen über 240° Zersetzung, ohne indessen vollständig zu schmelzen. Mit salpetriger Säure, selbst in äufserster Verdünnung, gab sie Rothfärbung, die bald in Gelb überging. Die dabei jedenfalls entstehende Nitrosomethylisostrychninsäure konnte jedoch nicht krystallisirt gewonnen werden. Als dagegen die Methylisostrychninsäure zuerst durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff esterificirt und dann mit Amylnitrit behandelt wurde, liefs sich durch Zersetzung des mittelst Aethers amorph ausgefällten Hydrochlorids mit Natronlauge der krystallisirbare *Nitrosomethylisostrychninsäure-Aethyläther*, $N{\equiv}C_{20}H_{21}(NO)O(COOC_2H_5){=}NCH_3$, abscheiden. Die Methylisostrychninsäure condensirte sich mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink, ähnlich dem Dimethylstrychnin(hydrat), zum Leukokörper eines malachitgrünartigen Farbstoffs, gab auch wie jenes mit Diazobenzolchlorid einen Azofarbstoff. In ihrem ganzen Verhalten zeigten sowohl Methylisostrychninsäure als auch Isostrychninsäure viel Aehnlichkeit mit Kairolin [1]) und Tetrahydrochinolin [2]), wonach die über die Bindungsverhältnisse des im *Strychnin* in der Lactamgruppe vorhandenen Stickstoffatoms bereits geäufserte Ansicht wohl dahin präcisirt werden darf, dafs dasselbe zugleich einem Tetrahydrochinolinringe angehöre. — Es wurde ferner das Strychnin der Reduction durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,96 und Phosphor unterworfen. Dabei bildete sich eine als *Desoxystrychnin* bezeichnete Verbindung $C_{21}H_{26}N_2O = N{\equiv}C_{20}H_{26}(CO){=}N$ [3]); sie wurde aus der heifsen, wässerigen Lösung des im Vacuum eingedampften Reactionsproductes durch Natronlauge krystallinisch abgeschieden. In reinem Zustande stellte das Desoxystrychnin weifse Krystalle vor, die 3 Mol. H_2O enthielten. Es schmolz im Krystallwasser bei etwa 75°, wasserfrei bei 172° und liefs sich unzersetzt destilliren; mit doppelt

[1]) Feer und Königs, JB. f. 1885, 983. — [2]) Hoffmann und Königs, JB. f. 1883, 1320; Ziegler, JB. f. 1888, 1178. — [3]) Ueber ein anderes Desoxystrychnin siehe Loebisch und Schoop, JB. f. 1886, 1745.

chromsaurem Kalium und Schwefelsäure gab es die Strychninreaction [1]); die Lösung des salzsauren Salzes war linksdrehend. Es zeigte nach D. Gerhardt die dem Strychnin eigenthümliche Giftwirkung, schmeckte noch bitterer als jenes und rief schon in minimaler Dosis heftigen Brechreiz hervor. Das *Hydrojodid*, $C_{21}H_{26}N_2O.HJ.H_2O$, bildete Prismen, das *Chromat*, welches zur Reindarstellung des Desoxystrychnins benutzt wurde, gelbe Nadeln der Formel $(C_{21}H_{26}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7$. *Desoxystrychninmethyljodid*, CH_3J $.N{\equiv}C_{20}H_{26}(CO){=}N$, setzte sich aus der heifsen, wässerigen Lösung in derben Krystallen ab. Beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 180° ging das Desoxystrychnin in das entsprechende Salz der *Desoxystrychninsäure*, $N{\equiv}C_{20}H_{26}(COOH){=}NH$, über, die aus der von Alkohol befreiten Lösung durch Kohlensäure in farblosen Nädelchen abgeschieden wurde; diese enthielten 2 Mol. H_2O, von denen aber nur das eine im Vacuum abgegeben wurde. Bei 100° begann schon deren Rückwandelung in Desoxystrychnin. Aus der Lösung in heifsem Alkohol krystallisirte die Säure in Prismen, die im Vacuum Alkohol verloren und dann die wasserfreie, äufserst hygroskopische Substanz, $C_{21}H_{28}N_2O_2$, vorzustellen schienen. Durch Säuren wurden hieraus Salze des Desoxystrychnins zurückgebildet. Beim Behandeln ihres Natriumsalzes mit Natriumnitrit und Salzsäure lieferte die Desoxystrychninsäure ein *Nitrosamin*, dessen *Hydrochlorid* in schwach gelben, mikroskopischen Nadeln krystallisirte.

Eine ausführliche Abhandlung, die A. Partheil [2]) über das *Cytisin (Ulexin)* veröffentlicht hat, enthält neben schon früher von Demselben Mitgetheiltem [3]) etwa das Folgende an weiteren Resultaten: $[\alpha]_D$ ergab sich für das aus Cytisus laburnum dargestellte Alkaloïd, in annähernd 2 procentiger wässeriger Lösung bei 17°, = — 119° 57′ [4]); für das aus Ulex europaeus gewonnene unter ähnlichen Bedingungen = — 123° 20′; das *Nitrat* zeigte $[\alpha]_D$ = — 82° 37′ resp. 82° 40′. Das *einfach* und das *zweifach*

[1]) Vgl. über diese auch Tafel, diesen JB.: Analytische Chemie. — [2]) Arch. Pharm. [3] 30, 448 bis 498. — [3]) Siehe JB. f. 1891, 2141. — [4]) Vgl. Plugge und van de Moer, daselbst, S. 2140.

salzsaure Cytisin wurden in Krystallen der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}N_2O . HCl . H_2O$ und $C_{11}H_{14}N_2O . 2HCl . 3H_2O$ erhalten. Das dem ersteren entsprechende *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{14}N_2O)_2 . H_2PtCl_6$, schied sich in röthlichgelben, wasserfreien Kryställchen ab. Die aus Cytisin und Methyl- oder Aethyljodid erhaltenen Verbindungen sind, in Uebereinstimmung mit Buchka und Magalhaës[1], als *Hydrojodide des Methyl-* und *des Aethylcytisins* aufzufassen. Das *Aethylcytisin* blieb beim Verdunsten seiner Chloroformlösung als zähe, gelbliche Masse zurück; es lieferte ein *Platinsalz*, $C_{11}H_{13}ON_2(C_2H_5) . H_2PtCl_6 . H_2O$, in braunrothen Nadeln, ein *Goldsalz*, $C_{13}H_{18}N_2O . HAuCl_4$, in gelbbraunen Blättchen. Das *Methylcytisinhydrojodid*, bei 100° entwässert, sinterte bei 240° zusammen und schmolz bei 270°; genau ebenso verhielt sich die aus „Ulexin" und Methyljodid dargestellte Verbindung. Das aus diesem Salze durch Kalilauge in Freiheit gesetzte und mit Chloroform ausgeschüttelte *Methylcytisin*, $C_{11}H_{13}ON_2(CH_3)$, krystallisirte aus siedendem Ligroïn in Nädelchen, die schon bei 134° schmolzen. Sein *Platinsalz* bildete Blättchen oder Prismen, $(C_{12}H_{16}N_2O . H_2PtCl_6)_2 . 5H_2O$, das *Goldsalz* Blättchen, $C_{12}H_{16}N_2O . HAuCl_4$, vom Schmelzpunkte 196°. *Methylcytisinmethyljodid*, $C_{11}H_{13}ON_2(CH_3) . CH_3J$, wurde durch Ueberschichten der alkoholisch-wässerigen Lösung mit Aether in weifsen Täfelchen erhalten. Durch Erhitzen mit starker Kalilauge wurde daraus *Dimethylcytisin* $[C_{11}H_{12}ON_2(CH_3)_2]$ abgeschieden, das, mit Chloroform aufgenommen, bei dessen Verdunsten als amorphe, alkalische Masse zurückblieb, ein *Platinsalz* in Blättchen, $(C_{13}H_{18}N_2O . H_2PtCl_6)_2 . 5H_2O$, sowie ein *Goldsalz* in Nädelchen, $C_{13}H_{18}N_2O . HAuCl_4$, lieferte. Es vereinigte sich abermals mit Jodmethyl; das so entstehende *Dimethylcytisinmethyljodid* $[C_{11}H_{12}ON_2(CH_3)_3J]$ war amorph, ebenso das entsprechende *Platinsalz*, $[C_{13}H_{18}N_2O . (CH_3)HPtCl_6]_2 . 5H_2O$[2]. Beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge spaltete das Dimethylcytisinmethyljodid Trimethylamin ab, unter Bildung einer

[1]) JB. f. 1891, 2143. — [2]) Die sauren Platinsalze des Cytisins, Mono-, Di- und Trimethylcytisins enthalten also sämmtlich im Doppelmolekül $5H_2O$. (*C. L.*)

Base $C_{10}H_{13}NO_2$, die wahrscheinlich aus einer zunächst zurückbleibenden Base $C_{11}H_{11}NO$ unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Formaldehyd entstanden war: $C_{11}H_{11}NO + 2H_2O = CH_2O + C_{10}H_{13}NO_2$. Die neue, mit Chloroform ausgeschüttelte freie Base wurde nur als braunes Harz beobachtet und im Zustande des amorphen *Platinsalzes*, $[(C_{10}H_{13}NO_2)_2 . H_2PtCl_6]_2 . 5H_2O$, analysirt. Ihr *Goldsalz*, $C_{10}H_{13}NO_2 . HAuCl_4$, war ebenfalls unkrystallisirbar. — Für *Acetylcytisin*, $C_{11}H_{13}ON_2(C_2H_3O)$, wurde, in Uebereinstimmung mit Buchka und Magalhaẽs, der Schmelzpunkt 208° gefunden; das Acetylderivat aus „Ulexin“ zeigte sich, wie nicht anders zu erwarten, mit dem Acetylcytisin durchaus identisch. In das Methylcytisin liefs sich Acetyl nicht einführen; letzteres mufs daher im Acetylcytisin an Stickstoff gebunden sein.

A. Soldaini[1]) machte eine vorläufige Mittheilung über *zwei Alkaloïde aus Lupinus albus*[2]). Ueber deren Darstellung ist nur gesagt, dafs sie aus dem concentrirten und mit Aetzkalk versetzten Extract der Pflanze durch Auskochen mit Benzin gewonnen sind. Beide waren nach $C_{15}H_{24}N_2O$ zusammengesetzt. Das eine bildete farblose, kurze Prismen, die bei 99° schmolzen, sowie nach E. Scacchi die monokline Combination (100), (001), $(10\bar{1})$, (111) vorstellten, mit dem Axenverhältnifs 1,7983 : 1 : 1,6710 und dem Winkel $\beta = 83^{\circ} 14'$. Es zeigte in wässeriger Lösung die der angegebenen Formel entsprechende Gefrierpunktsdepression. Von seinen *Salzen* wurden analysirt: $C_{15}H_{24}N_2O . HCl . 2H_2O$, Schmelzpunkt 124(?) bis 135°; $C_{15}H_{24}N_2O . HJ$, wasserfrei, Schmelzpunkt 185°; $C_{15}H_{24}N_2O . HAuCl_4$; $(C_{15}H_{24}N_2O)_2 . H_2PtCl_6$ und $C_{15}H_{24}N_2O . HSCN . H_2O$, Schmelzpunkt 124°. Es gab ein *Jodmethylderivat*, $C_{15}H_{24}N_2O . CH_3J$, das bei 233° schmolz, und eine *Tribromverbindung*, „$C_{15}H_{21}N_2O . Br_3$“ [3]), vom Schmelzpunkte 124 bis 125°. — Das andere Alkaloïd, $C_{15}H_{24}N_2O$, war ölig und wohl identisch mit dem aus Lupinus angustifolius gewonnenen *Lupa-*

[1]) Gazz. chim. ital. 22a, 177 bis 180; Arch. Pharm. [3] 30, 61 bis 63. — [2]) Vgl. JB. f. 1891, 2087. — [3]) In der italienischen Veröffentlichung steht die gewifs sehr unwahrscheinliche Formel $C_{15}H_{24}N_2O . Br_3$.

nin [1]). Seine Beziehung zu dem krystallisirten Alkaloïd blieb noch festzustellen.

J. Pohl [2]) berichtete über das *Aristolochin*, einen giftigen Bestandtheil der *Aristolochia*-Arten [3]), der offenbar identisch ist mit dem vor Jahren von Frickhinger [s. Note [3])] beobachteten gelben Aristolochiafarbstoff. Wenn auch von schwach saurer Natur, darf dieser Körper wohl an dieser Stelle behandelt werden. Er wurde sowohl aus den Samen von *Aristolochia clematitis*, wie aus den Wurzeln von *Ar. rotunda* und *longa* gewonnen, und zwar in der Art, dafs das vorher mit Petroläther ausgezogene Material mit heifsem Alkohol erschöpft, der Auszug eingedampft, der rückständige Syrup mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der entstandene Niederschlag getrocknet, nochmals mit Petroläther gereinigt und dann mit Alkohol oder Aether ausgekocht wurde. Die nach dem Erkalten und Einengen sich ausscheidenden Krystalle wurden schliefslich mehrfach aus Aether umkrystallisirt. Weitere Mengen der Verbindung liefsen sich noch durch nachfolgende Extraction des Materials mit heifsem Wasser gewinnen. Das Aristolochin bildete orangefarbige Nadeln oder ein hellgelbes Krystallpulver, von der Zusammensetzung $C_{32}H_{22}N_2O_{13}$; in kaltem Wasser löste es sich sehr wenig, in warmem etwas mehr. Von Alkalien wurde es mit hellbrauner Farbe aufgenommen, durch Säuren, selbst Kohlensäure, wieder abgeschieden. Mit concentrirter Schwefelsäure lieferte es eine grüne Lösung, die auf Zusatz von Wasser einen braunvioletten Niederschlag gab. Bei 215 bis 220° verkohlte es. Alkalische Kupferlösung reducirte es auch nach dem Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht. *Aristolochinbaryum* fiel in gelbrothen Krystallen aus. — Pharmakologisch war das Aristolochin gegen Frösche indifferent; auf Warmblüter wirkte es dagegen ähnlich dem Aloïn, doch mindestens 10 Mal so giftig wie dieses: bei Kaninchen unter Hervorrufung von Nierenentzündung, bei

---

[1]) JB. f. 1891, 2144. — [2]) Arch. experim. Pathol. Pharmakol. 29, 282 bis 301. — [3]) Frickhinger, JB. f. 1851, 570; vgl. auch Winckler, JB. f. 1849, 479; Walz, JB. f. 1853, 566.

Hunden unter Darmreizung und starker Herabsetzung des Blutdrucks.

P. Cazeneuve und A. Biétrix[1]) fanden, dafs die *Abscheidung des Caffeïns aus Thee* am besten nach dem von Ersterem und Caillol[2]) angegebenen Verfahren (mit Kalk und Chloroform) zu bewirken sei; die von Paul gemeinsam mit Cownley[3]) ausgearbeitete Methode (mit Kalk, Alkohol und Chloroform) schien ebenfalls genaue Resultate zu geben, war aber umständlicher, während das danach von Paul[4]) vorgeschlagene Verfahren (mit Kalk oder Magnesia und Alkohol) sehr unreines Alkaloïd lieferte. — Aus grünem Thee wurden 2,16 bis 4,91, aus schwarzem 2,22 bis 3,97 Proc. Caffeïn erhalten[5]).

A. H. Allen[6]) kam nach zahlreichen Versuchsreihen über die *Bestimmung des Caffeïns im Thee*, die Er gemeinsam mit C. und G. Caines, sowie G. E. Scott-Smith angestellt hat, zu dem Ergebnifs, dafs sich nach den bisher meistens gebräuchlichen Verfahrungsarten[7]) kaum alles Alkaloïd ausziehen lasse. Er empfiehlt eine Methode, welche, der von Stahlschmidt[8]) beim Paraguaythee angewandten sehr ähnlich, sich im Wesentlichen folgendermafsen gestaltet: der fein gepulverte Thee wird mit etwa der 100 fachen Menge Wasser 6 bis 8 Stunden lang ausgekocht, die Lösung filtrirt, mit Bleiacetat gekocht, filtrirt, das Filtrat auf $^1/_{10}$ Volum eingedampft, das überschüssige Blei mit Natriumphosphat entfernt, die filtrirte Flüssigkeit noch etwas concentrirt, mindestens vier Mal mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung des Caffeïns auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Für den Fall, dafs das Chloroform sich nicht gut absetzen sollte, mufs noch eine Behandlung mit basisch essigsaurem Blei eingeschoben werden. — Nach dieser Methode wurden in verschiedenen Theesorten 2,89 bis 4,2 Proc. Caffeïn gefunden.

Nach C. Tanret[9]) krystallisirt *Caffeïn* aus 47,7 procentiger

---

[1]) Monit. scientif. [4] 6a, 253 bis 256. — [2]) JB. f. 1877, 880. — [3]) JB. f. 1887, 2225. — [4]) JB. f. 1891, 2549. — [5]) Vgl. folgendes Referat. — [6]) Pharm. J. Trans. [3] 23, 213 bis 218. — [7]) Siehe voriges Referat. — [8]) JB. f. 1861, 773. — [9]) J. pharm. chim. [5] 24 (1891), 492 bis 493.

Essigsäure, sowie aus 87 procentiger Valeriansäure unverbunden aus [1]).

G. Magnanini [2]) beschrieb *zwei neue Derivate des Caffeïns*, das *Amyloxy-* und das *Phenoxycaffeïn*, die Er aus Chlorcaffeïn [3]) durch Erwärmen mit amylalkoholischem Kaliumamylat und mit alkalischer Phenollösung dargestellt hat. Das Amyloxycaffeïn bildete seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 129,5°, das Phenoxycaffeïn Krystalle vom Schmelzpunkte 143°.

Fr. Schlagdenhauffen und E. Reeb [4]) gewannen ein *Cynoglossin* genanntes Alkaloïd aus den Wurzeln und den Samen der beiden Borragineen *Cynoglossum officinale* und *Heliotropium europaeum*. Aus deren Blättern und Stengeln wurde es nicht erhalten. Ueber seine Darstellungsweise und die physikalischen Eigenschaften ist in dem vorliegenden Referate nichts angegeben; seine Zusammensetzung scheint nicht bestimmt zu sein. Es war hygroskopisch, reagirte alkalisch und gab mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die nach und nach pfirsichblüthroth wurde; es gab unkrystallinische *Salze* und wirkte giftig.

C. J. H. Warden und Chuni Lal Bose [5]) in Calcutta haben das *Alkaloïd aus Rauwolfia serpentina* (Fam. der Apocyneen), welches von Greshoff [6]) beschrieben ist, ebenfalls erhalten, und zwar durch Extraction der Wurzel mit Chloroform. Es wurde aus der sauren Lösung durch Alkali als weifse, klumpige Masse gefällt und schied sich auch aus der alkoholischen Lösung nur amorph ab. Die *Salze* waren ebenso nicht deutlich krystallinisch. Wegen der rothen Färbung, die es mit Salpetersäure zeigt, wird das Alkaloïd *Pseudobrucin* genannt — eine offenbar nicht sehr glücklich gewählte Bezeichnung *(C. L.)*. Es wirkte giftig.

R. Fasbender und R. Schoepp [7]) berichteten über ein

---

[1]) Vgl. JB. f. 1883, 1332; f. 1891, 2150. — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 45 [nach einer Einzelschrift (?), Modena 1890]. — [3]) JB. f. 1883, 1336. — [4]) Chem. Centr. 1892, I, 317 (Ausz. aus Pharm. Post 25, 1 bis 4). — [5]) Pharm. J. Trans. [3] 23, 101 bis 102. — [6]) JB. f. 1890, 2199. — [7]) Chem. Centr. 1892, II, 238 (Ausz. aus Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxikol. 4, 131 bis 134; 173 bis 181).

Alkaloïd aus normalem Bier [1]). Sie erhielten es nach Abscheidung des Gerbstoffs und Bitterstoffs mit Bleiessig, sowie des Dextrins mit Alkohol, durch Ausschütteln mit Chloroform. Der beim Verdunsten der Chloroformlösung bleibende Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die saure Lösung mit Aether behandelt, der ihr das Alkaloïd entzog. Dieses stellte eine amorphe, hellgelbe, durchdringend riechende Masse vor, die sich in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht auflöste und schwach alkalisch reagirte. Es gab ein leicht lösliches *Hydrochlorid* in Nädelchen und Sternchen, sowie ein ebenfalls krystallisirendes, schwer lösliches *Sulfat*.

A. B. Griffiths [2]) gewann eine *Base aus Culturen von Mikrococcus tetragenus*, einem im Auswurf bei Phthisis vorkommenden Spaltpilze, auf Leimpepton. Jene krystallisirte in weifsen Nadeln, die sich in Wasser mit schwach alkalischer Reaction lösten; ihre Zusammensetzung wird durch $C_5H_6NO_2$ ausgedrückt [3]). Ihr *Hydrochlorid*, das *Gold*- und das *Platinsalz* waren krystallisirbar. Die Base war giftig; sie wirkte letal „in etwa 36 Stunden" [4]).

Die Abhandlung Desselben [5]) über eine *Fäulnifsbase* aus *Bacterium allii* [6]) ist nochmals veröffentlicht.

Derselbe [7]) berichtete über zwei *Leukomaïne aus Harn bei Erysipelas und bei Puerperalfieber* [8]). Er stellte sie nach dem nämlichen Verfahren dar, das Er schon früher [9]) für die Isolirung von Basen aus pathologischen Harnen angewendet hatte. Die Base aus Erysipelharn, $C_{11}H_{13}NO_3$, *Erysipelin* genannt, krystallisirte in weifsen, rhombischen Blättchen, die in Wasser mit schwach alkalischer Reaction löslich waren. Sie gab ein *Platinsalz*, $(C_{11}H_{13}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$, in Nadeln. — Die Base aus Puer-

1) Vgl. JB. f. 1877, 1086. — 2) Compt. rend. 115, 418. — 3) Atomzahl unpaar, ebenso wie auch in den Formeln der beiden im JB. f. 1891, 839 angeführten, von Demselben beschriebenen Harnbasen. — 4) Wie hohe Gaben und welche Versuchsthiere angewandt sind, ist nicht mitgetheilt. — 5) JB. f. 1890, 2111 f. — 6) Belg. Acad. Bull. [3] 23, 268 bis 272. — 7) Compt. rend. 115, 667 bis 669. — 8) Eine Mittheilung über die *Erysipelbase* allein findet sich auch Bull. soc. chim. [3] 7, 250 bis 251; Belg. Acad. Bull. [3] 23, 840 bis 842. — 9) JB. f. 1890, 2112; f. 1891, 839.

peralfieberharn, $C_{22}H_{19}NO_2$, bildete eine weiſse Krystallmasse, die sich in Wasser ebenfalls mit alkalischer Reaction löste. Sie lieferte ein krystallinisches *Hydrochlorid* und ein gleichfalls krystallinisches *Goldsalz*. Beide Basen waren sehr giftig.

Derselbe [1]) erhielt auch ein besonderes *Leukomaïn aus Harn bei Epilepsie*, wieder nach der im vorigen Referat erwähnten Methode. Es krystallisirte in weiſsen, schiefen Prismen, deren wässerige Lösung schwach alkalisch reagirte. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{12}H_{16}N_5O_7$ [2]). *Hydrochlorid* und *Goldsalz* der Base krystallisirten [3]); sie wirkte giftig.

b) Bitterstoffe.

F. Anderlini [4]) theilte in einer weiteren Abhandlung über *Derivate des Cantharidins* [5]) zunächst noch mit, daſs die Isomerisation des letzteren zu *Cantharsäure* auch durch Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure bewirkt werden könne. — Durch Erhitzen des Cantharidins mit Alkohol und Natrium erhielt Er ein *Reductionsproduct* $C_{10}H_{14}O_3$. Zu dessen Abscheidung wurde die Reactionsmasse mit Wasser behandelt, der Alkohol abdestillirt, Salzsäure hinzugegeben, wodurch unangegriffenes Cantharidin ausfiel, die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und die Lösung mit Ligroïn versetzt, wodurch zuerst eine ölförmige Substanz ausgesondert, nach weiterem Einengen und neuem Zusatz von Ligroïn aber die Krystallisation des Reductionsproductes hervorgerufen wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte dieses den Schmelzpunkt 129°. — Beim Auflösen von Cantharidinphenylhydrazon [6]) in Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,48 bildete sich *Cantharidindinitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{16}(NO_2)_2N_2O_3$, welches, durch Eingieſsen in Wasser ausgefällt, sich aus Eisessiglösung in gelben Kryställchen absetzte;

[1]) Compt. rend. 115, 185 bis 186. — [2]) Wieder unpaare Atomzahl. — [3]) Schmelzpunktsangaben hat der Autor über keine einzige der hier erwähnten Basen gemacht. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 127 bis 132. — [5]) Vgl. JB. f. 1891, 2154 f. — [6]) Nochmals erwähnt in diesem JB., S. 864, wo statt $C_{10}H_8NO_3$ zu lesen ist: $C_{16}H_{18}N_2O_3$.

es schmolz noch nicht bei 320°. Mit Zink und Essigsäure lieferte dieses Dinitroderivat *Cantharidinimid* ($C_{10}H_{12}O_3$=NH), mit Natrium und Alkohol Cantharidin. — Das Cantharidinimid wurde durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in *Anhydrocantharidinimid*, $C_{10}H_{11}O_2N$ [1]), übergeführt, das aus der heifsen, wässerigen Lösung in perlmutterschimmernden Schuppen, aus Alkohol in glasglänzenden Krystallen anschofs und bei 137° schmolz.

Derselbe [2]) untersuchte die *Einwirkung von Diaminen auf Cantharidin.* Mit Aethylendiamin in Alkohol vereinigte sich dieses bei gewöhnlicher oder doch nur wenig gesteigerter Temperatur zu einem weifsen, pulverförmigen Additionsproduct: *Cantharidin-Aethylendiamin*, $C_{10}H_{12}O_4 . N_2H_4C_2H_4$ (wohl einem Amidsäureammoniumsalz), das in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser leicht löslich war und bei 195° schmolz. Beim Erhitzen des Cantharidins mit Aethylendiamin in Alkohol auf 100° bildeten sich dagegen zwei in Alkohol lösliche Producte, die durch kaltes Wasser von einander zu trennen waren. Das darin unlösliche war ein *neutraler Körper* $C_{22}H_{28}O_6N_2$, wahrscheinlich *Dicantharidinäthylendiimid*, $(C_{10}H_{12}O_3{=}N)_2C_2H_4$ [3]). In kochendem Wasser löste er sich auf und schied sich daraus beim Erkalten in weifsen, perlmutterglänzenden Schuppen, aus Alkohol in Prismen ab. Die Krystalle schmolzen bei 219 bis 220° und stellten nach G. B. Negri die monokline Combination (100), (110), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}$03) vor, mit dem Axenverhältnifs 2,2811 : 1 : 1,7906 und dem Winkel $\beta = 75° 58'$. Gegen kochendes Alkali war der Körper beständig. Das andere, in kaltem Wasser lösliche Product war eine *Base* $C_{12}H_{18}O_3N_2$, offenbar *Cantharidinamidoäthylimid*, $C_{10}H_{12}O_3{=}N{-}C_2H_4{-}NH_2$ [4]).

---

[1]) Im Original unbenannt gelassen. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 223 bis 230. — [3]) Anderlini giebt dem Körper keinen Namen; Er drückt Bildung und Zusammensetzung desselben unbegreiflicher Weise folgendermafsen aus: $2\,C_{10}H_{12}O_4 + C_2H_4(NH_2)_2 = 2\,C_{11}H_{14}O_3N + 2\,H_2O$, und sagt, er sei „wahrscheinlich von imidartiger Natur, isomer mit dem Methylderivat des Cantharidinimids“. Zu der ihm ertheilten Formel giebt es aber überhaupt keine isomere, weil sie unmöglich ist. (*C. L.*) — [4]) Anderlini spricht sich über die Constitution auch dieser Base gar nicht aus und zieht bei der Anführung Seiner Analysenzahlen sogar die Formel $C_{12}H_{20}O_3N_2$ mit in Betracht, obgleich sie dazu durchaus keinen Anlafs geben. (*C. L.*)

Zur Reinigung wurde sie in das in kaltem Alkohol schwer lösliche Hydrochlorid übergeführt; hieraus durch concentrirte Kalilauge wieder abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt, blieb sie nach dessen Verdunsten in farblosen Krystallen zurück, die an der Luft verwitterten, wahrscheinlich unter Abgabe von Krystalläther; frisch schmolzen sie bei 50 bis 53°, verwittert bei 94 bis 95°. Das *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{18}O_3N_2 . HCl$, schmolz bei 253°; die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle waren nach Negri triklin, begrenzt von (100), (110), (010), (001), (111), $(1\bar{1}1)$; sie zeigten $a:b:c = 1,26395:1:0,5515$; $A = 75^{0}27'$, $B = 78^{0}42'$, $C = 90^{0}55'$; $\alpha = 105^{0}02'$, $\beta = 101^{0}55'$, $\gamma = 86^{0}04'$ [1]. Das *Platinsalz*, $(C_{12}H_{18}O_3N_2)_2 . H_2PtCl_6$, schied sich in gelben, blätterigen Krystallen ab; es zersetzte sich bei 250 bis 257°. — Mit *o-Phenylendiamin* gab das Cantharidin beim Kochen in Eisessiglösung ein *Condensationsproduct* $C_{16}H_{16}O_2N_2$ [$= C_{10}H_{12}O_4 + (NH_2)_2C_6H_4 - 2H_2O$], welches sich aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkte 163° absetzte und in verdünnten Säuren unlöslich war. Das entsprechende *o-Toluylendiamin-Condensationsproduct*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$, schmolz bei 180 bis 181° und zeigte im Uebrigen ähnliche Eigenschaften wie das Phenylenderivat.

L. Spiegel [2]) fand bei Untersuchungen über die *Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin*, dafs beim Erwärmen von 20 Thln. des letzteren mit einer Lösung von 30 Thln. salzsauren Phenylhydrazins und 45 Thln. essigsauren Natriums in 300 Thln. Wasser, neben geringen Mengen des von Anderlini [3]) beschriebenen, bei 238° schmelzenden *Cantharidphenylhydrazons*, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, ein durch gröfsere Löslichkeit in Aceton davon zu trennendes und durch oftmalige Krystallisation aus Alkohol von Resten unangegriffenen Cantharidins zu reinigendes, bei 194° (corr.) schmelzendes Anlagerungsproduct, $C_{16}H_{20}N_2O_4$, entstehe: das *Cantharidphenylhydrazonhydrat*. Dieses ging durch Behandeln mit alkoholischem Kali, durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin oder Anilin, wie auch durch längeres Erhitzen

[1]) Im Original sind A, B und C mit α, β und γ verwechselt. — [2]) Ber. 1892, 1468 bis 1470; 2956 bis 2960. — [3]) Siehe vorvoriges Referat.

für sich auf 110 bis 120° in Cantharidphenylhydrazon über. Seine Constitution wird durch die Formel $C_9H_{12}O_2{=}C(OH){-}NH{-}NHC_6H_5$ ausgedrückt. — Als ein Gemisch von Cantharidin mit überschüssigem Phenylhydrazin sich selbst überlassen wurde, erstarrte es zu einer Krystallmasse, die, durch Abpressen zwischen Filtrirpapier gereinigt, das mit jenem Hydrat isomere *Cantharidinsäurephenylhydrazid*, $C_8H_{12}O(COOH){-}CO{-}NH{-}NHC_6H_5$, zu sein schien. Dieses war sehr unbeständig; es sinterte bei 70°, schmolz gegen 100° und wandelte sich dann, indem die Masse wieder fest wurde, in Cantharidphenylhydrazon um.

P. Gucci und G. Grassi-Cristaldi [1]) erstatteten über Ihre Untersuchungen betreffs einiger *Derivate des Santonins* [2]) einen nochmaligen, ausführlicheren Bericht. Es ist daraus hervorzuheben: dafs nicht nur die *Dihydroïsosantinsäure*, sondern auch die *Dihydrosantinsäure* als Umlagerungsproduct des *Isohyposantonins* zu betrachten ist, welches letztere bei der Einwirkung von Jod- oder Chlorwasserstoffsäure auf *Hyposantonin* in erster Phase entsteht; dafs die Umwandlung der Hyposantonine in die beiden Dihydrosantinsäuren durch Chlorwasserstoff, wenigstens in irgend erheblichem Mafse, nur in alkoholischer Lösung statthat, indem dann zunächst ein öliges Gemenge von deren *Aethylestern* resultirt; sowie, dafs bei der Bildung der (inactiven) *Dihydroïsosantinsäure* und der entsprechenden *Isosantinsäure* vielleicht eine Metamerisation des α-Propionsäurerestes zum β-Propionsäurerest anzunehmen ist. Neu beschrieben sind ferner namentlich zwei *Monobromderivate der Dihydrosantinsäure*, $C_{15}H_{17}BrO_2$. Das eine zersetzte sich bei 150 bis 151°; dessen sehr kleine Krystalle stellten nach L. Bucca, von dem auch die hier noch weiter zu erwähnenden Messungen herrühren, die hexagonale Combination (0111), (0110) vor; $a:c = 1:2{,}22235$. Das andere zersetzte sich bei 145 bis 146°; es bildete monokline Krystalle der Form: (001), (100), (011), (110), (101), $(10\bar{1})$; 1,7988:1:1,5487; $\beta = 85°\,39'$. — Bezüglich der übrigen Verbindungen sind die folgenden physikalischen Daten nachzutragen: *Salzsaures Santonamin* ist monoklin;

---

1) Gazz. chim. ital. 22a, 1 bis 55. — 2) JB. f. 1891, 2156.

(110), (001), (10$\bar{1}$), (011); 0,6206 : 1 : 0,2418; 82° 52,5′. *Isohyposantonin*, schon als „trimetrisch" beschrieben, erscheint aus Alkohol pyramidenförmig, (101), (011), (102), (012), (111), aus Benzol tafelförmig nach (001); 0,9127:1:1,8149 [1]). *Hyposantoninsäure* ist monoklin; (001), (100), (110), (101); 1,4212:1:0,9542; $\beta = 81° 47'$. $[\alpha]_D$ in Alkohol $= -4,6°$; *Isohyposantoninsäure* zeigt $[\alpha]_D$ in Alkohol $= +71,5°$. *Dihydrosantinsäure*: $[\alpha]_D = +60,7$ bis 62,1°. *Santinsäure*: $[\alpha]_D = +61,9$ bis 64,4°. *p-Dimethylphtalsäureanhydrid* ist rhombisch; (111), (100), (010), (011); 0,4249:1:0,5254; *p-Dimethylphtalsäure* monoklin; (110), (11$\bar{1}$), (001), (021); 1,3127 : 1 : 0,6558; 87° 12′ [2]).

G. Grassi-Cristaldi [3]) beschrieb neue *Reductionsproducte des Santonins*: *Santonon* und *Isosantonon*, $C_{30}H_{34}O_4 = (C_{15}H_{17}O_2)_2$. Das Santonon erhielt Er durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine warme Lösung von Santonin in 50 procentiger Essigsäure, wobei es sich in krystallinischen Flocken abschied. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete es Nadeln vom Schmelzpunkte 223°; in Benzol gelöst, zeigte es $[\alpha]_D = +129,5°$. Es entsteht offenbar mittelst eines aus dem Santonin, $C_{13}H_{16}O_2$=(–CH_2–CO–), zunächst erzeugten *Pinakons*, [$C_{13}H_{16}O_2$=(–CH_2–COH–)]$_2$, unter Abspaltung von Wasser, in derselben Art, wie die Hyposantonine [4]) aus dem hypothetischen Hydroxylderivat des Santonins, und ist demnach als ein *Dihyposantonin*, [$C_{13}H_{16}O_2$=(–CH=C–)]$_2$, — ein Doppellacton — zu betrachten. Wenn es in warmem Barytwasser gelöst und die mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreite, erkaltete Flüssigkeit mit Essigsäure versetzt wird, so fällt *Santononsäure (Dihyposantoninsäure)*, $(C_{15}H_{19}O_3)_2$, aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol glimmerglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 215 bis 216° bildete und $[\alpha]_D = +37,1°$ zeigte, ferner ein *Silbersalz*, $C_{30}H_{36}O_6Ag_2$, lieferte. Mit Essigsäure-

---

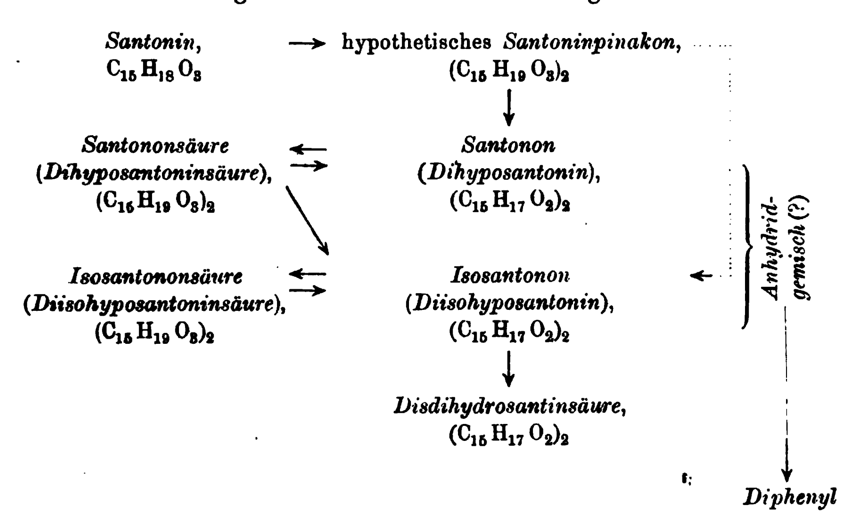
[1]) Für das Drehungsvermögen mufs es im JB. f. 1890, 1109 statt +70,31° heifsen: —70,31°. — [2]) Im Original sind die Axenlängen bis auf 5 oder gar 6 Decimalen, die Werthe für β theilweise bis auf Secunden ausgerechnet! — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 62 bis 69; Gazz. chim. ital. 22b, 123 bis 139. — [4]) Siehe voriges Referat.

anhydrid erwärmt, wurde sie wieder in ihr Lacton verwandelt. Durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung, durch (wohl längeres?) Erwärmen der wässerigen Aufschwemmung, sowie der verdünnten alkoholischen oder auch der ätherischen Lösung wurde sie dagegen in *Isosantonon (Diisohyposantonin)* übergeführt, das sich in Wärzchen vom Schmelzpunkte 280° absetzte und in Essigsäure $[\alpha]_D = -264{,}7^0$ ergab. Dieses Isosantonon entstand auch bei längerem Erwärmen der Lösung des Santonons in 70procentiger Essigsäure, jedenfalls unter vermittelnder Bildung von Santononsäure: denn eine Lösung in absolutem Eisessig zeigte diese Umwandlung nicht. Das Isosantonon konnte dem entsprechend auch (scheinbar) direct aus Santonin durch Behandlung mit Zinkstaub und 70procentiger Essigsäure gewonnen werden. Beim Auflösen in Barytwasser und nachfolgendem Zusatz von Essigsäure lieferte es *Isosantononsäure (Diisohyposantoninsäure)*. Diese wurde nur amorph erhalten und daher als *Silbersalz*, $C_{30}H_{36}O_6Ag_2$, analysirt. Sie ergab in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -40{,}4^0$; sie schmolz bei 167 bis 168° und ging bei 200° wieder in ihr Lacton über; aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur wandelte sie sich allmählich in dieses um.

Derselbe[1]) erhielt aus den beiden vorstehend angeführten *Santononen (Dihypo-* und *Diisohyposantonin)* durch Behandlung mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol den *Dimethylester der Disdihydrosantinsäure*, $[C_{15}H_{16}O_2(CH_3)]_2$, und aus diesem durch Verseifung mit alkoholischem Barytwasser, sowie Zersetzung des ausgeschiedenen Baryumsalzes mit Salzsäure die freie *Disdihydrosantinsäure*, $(C_{15}H_{17}O_2)_2 = [C_{10}H_6(CH_3)_2{-}CH(CH_3){-}COOH]_2$. Der Dimethylester krystallisirte aus Aether-Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 131° und zeigte $[\alpha]_D = +95{,}95$ bis $98{,}3^0$. Die Säure setzte sich aus Alkohol ebenfalls nadelförmig ab; sie schmolz bei 215° und zeigte $[\alpha]_D = +34{,}5$ bis $35{,}35^0$. — Eine der inactiven Dihydroïsosantinsäure entsprechende inactive Disdihydroïsosantinsäure wurde vorläufig noch nicht beobachtet.

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 188 bis 192.

Derselbe[1]) unterwarf ferner die beiden *Santononsäuren (Dihypo- und Diisohyposantoninsäure)* der stufenweisen Oxydation mit übermangansaurem Kalium als auch Salpetersäure und erhielt dabei ein amorphes Product von Anhydridcharakter, das die Fluoresceïnreaction gab und sich in warmem Wasser mit saurer Reaction löste. Das daraus dargestellte unlösliche Baryumsalz lieferte beim Erhitzen mit Baryumhydrat *Diphenyl*. Ob daneben in sehr geringer Menge gewonnene Nädelchen das erwartete *Di-p-xylyl* waren, konnte noch nicht festgestellt werden. — Die hier und in den beiden vorhergehenden Artikeln behandelten Körper sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:



Die Structurformeln sind aus den in der Paralleltabelle im JB. f. 1891, 2158 gegebenen leicht zu construiren.

Auf letztere mufs auch bezüglich einer weiteren Abhandlung Desselben[2]) über die *„fumaroïde und maleïnoïde Structur von Santoninderivaten"* verwiesen werden. Es wird darin wahrscheinlich gemacht, dafs die Isomerie zwischen *Hyposantonin* und *Isohyposantonin*, *Hyposantoninsäure* und *Isohyposantoninsäure*, sowie

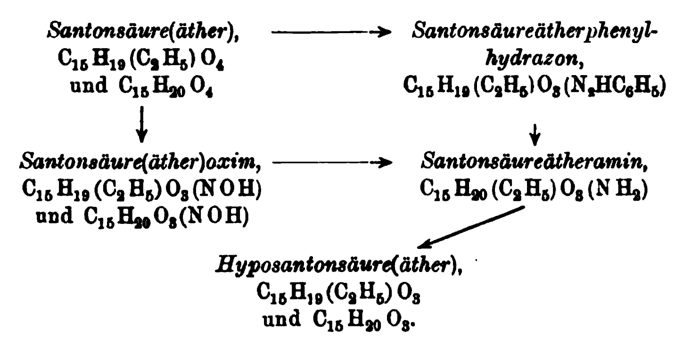
[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 255 bis 257. — [2]) Daselbst, S. 234 bis 237.

zwischen *Santonon* und *Isosantonon*, *Santononsäure* und *Isosantononsäure* darauf beruhe, dafs die Carbonylgruppe und der Sauerstoff des Lactonringes, oder das Carboxyl und das Hydroxyl, bei den ersteren in Trans-, bei den letzteren in Cis-Stellung zu einander befindlich seien.

L. Francesconi[1]) stellte Untersuchungen über die *Santonsäure* ($C_{15}H_{20}O_4$) an. *Santonsäure-Aethyläther*[2]) lieferte beim Erwärmen seiner Lösung in 90 procentigem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Calcium ein *Oxim*, $C_{15}H_{19}(C_2H_5)O_3(NOH)$; dieses wurde aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, war dann aber noch von einem sauren Nebenproduct begleitet, von dem es durch nochmaliges Ausfällen aus alkoholischer Lösung mit verdünnter Sodalauge getrennt wurde. Es krystallisirte in strahlig gruppirten Blättchen vom Schmelzpunkte 126 bis 127° und zeigte in Alkohol $[\alpha]_D = -36{,}5^0$. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Zersetzung des entstandenen Salzes wurde daraus das *Oxim der Santonsäure* selbst, $C_{15}H_{20}O_3(NOH)$, gewonnen, das, zur Reinigung noch in das krystallinische *Baryumsalz* übergeführt, aus diesem durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure wieder abgeschieden und mit Aether aufgenommen, in Kryställchen vom Schmelzpunkte 186 bis 187° resultirte. Dasselbe liefs sich auch direct aus Santonsäure und Hydroxylamin bereiten. Es zeigte, in Alkohol, $[\alpha]_D = -64{,}9^0$. Das oben erwähnte saure Nebenproduct von der Darstellung des Aethylesteroxims schien ein *Isomeres des Santonsäureoxims* zu sein. Es bildete lange Nadeln vom Schmelzpunkte 189,5°. Das Oxim des Santonsäureesters lieferte bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholisch-essigsaurer Lösung das *Amin des Santonsäure-Aethyläthers*, $C_{15}H_{20}(C_2H_5)O_3(NH_2)$, eine aus Aether in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Base, die bei 140 bis 141° schmolz und in Alkohol $[\alpha]_D = +131{,}3^0$ ergab. In essigsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natrium behandelt, wurde das Amin, wohl unter vorheriger Bildung eines *Hydroxylderivates*, das nun 1 Mol. Wasser

[1]) Gazz. chim. ital. 22a, 181 bis 204. — [2]) Sestini, JB. f. 1876, 618 f.

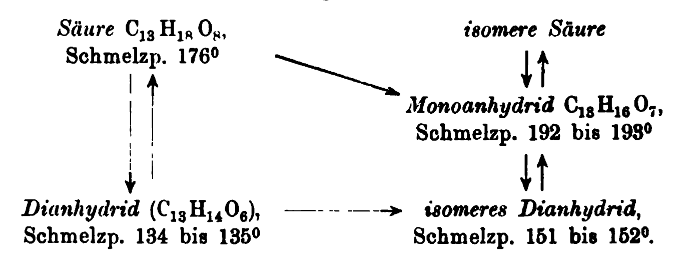
abspaltete [1]), in ölförmigen *Hyposantonsäureäther* übergeführt, aus dem weiter durch Erhitzen mit alkoholischem Barytwasser und Versetzen der erhaltenen, von Alkohol befreiten Baryumsalzlösung mit Salzsäure *Hyposantonsäure*, $C_{15}H_{20}O_3$, gewonnen wurde. Diese krystallisirte aus Aether in mikroskopischen Nädelchen vom Schmelzpunkte 135 bis 136°. — Mit Phenylhydrazin gab der *Santonsäureäther*, in alkoholischer Lösung, das dem Oxim entsprechende *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{19}(C_2H_5)O_3(N_2HC_6H_5)$, welches sich in hellgelben Tafeln absetzte und nach dem Umkrystallisiren bei 115 bis 116° schmolz. Mit Natriumamalgam lieferte es nur Spuren des Amins. Die genetischen Beziehungen dieser Verbindungen erhellen aus nachstehender Uebersicht:



Bei der Oxydation der als Natriumsalz gelösten Santonsäure mit Kaliumpermanganat wurde eine *vierbasische Säure*, $C_{13}H_{18}O_8$, erhalten, die der mit Schwefelsäure versetzten Lösung mittelst Aethers entzogen wurde und kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen bildete. Ihr *Calciumsalz* schied sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung in Flocken ab, das *Baryumsalz* ebenso in kleinen Krystallen; das *Silbersalz*, $C_{13}H_{14}Ag_4O_8$, fiel als flockiger Niederschlag aus. Die Säure zeigte $[\alpha]_D = +28{,}6^\circ$. Sie schmolz bei 176° und ging dabei in ein *Monoanhydrid*, $C_{13}H_{16}O_7$, über, das aus Aether in Säulchen krystallisirte und bei 192 bis 193° schmolz. Als die Säure unter gelinder Erwärmung in Essigsäureanhydrid gelöst und dann sofort Aether

[1]) Vgl. JB. f. 1891, 2158.

hinzugefügt wurde, fiel ein bei 134 bis 135° schmelzendes *Dianhydrid* ($C_{13}H_{14}O_6$) in langen Nadeln aus. Nach längerem Erwärmen der Essigsäureanhydridlösung wurde dagegen durch Aether ein *umgelagertes Dianhydrid*, $C_{13}H_{14}O_6$, in Blättchen oder Nädelchen vom Schmelzpunkte 151 bis 152°, ausgefällt. Dasselbe bildete sich auch beim Erwärmen des Monoanhydrids mit Essigsäureanhydrid, sowie beim Erhitzen des ersten Dianhydrids für sich auf die Schmelztemperatur. Das erste, bei 134 bis 135° schmelzende Dianhydrid regenerirte beim Auflösen in Wasser die ursprüngliche, bei 176° schmelzende Säure. Das zweite, bei 151 bis 152° schmelzende Dianhydrid lieferte dagegen, ebenso wie das Monoanhydrid, eine mit jener Säure *isomere Säure*, welche schwieriger krystallisirte und schon bei 135 bis 145°, ohne zu schmelzen, in das Monoanhydrid zurückverwandelt wurde, im Uebrigen aber der ersteren Säure sehr ähnlich war. Diese Verhältnisse werden durch das folgende Schema verdeutlicht:



J. Klein [1]) behandelte *Santonin* mit Natrium und Alkohol; Er erhielt dabei ein aus heifsem Wasser in Krystallen vom Schmelzpunkte 162 bis 164° anschiefsendes, in Alkohol und Aether leicht lösliches — mit der *Dihydrosantoninsäure* von Jaffé [2]) identisches? (*C. L.*) — Reductionsproduct, $C_{15}H_{22}O_4$, das Er *„Dioxysantogenensäure“* nennt; Er bezeichnet nämlich den dem Santonin zu Grunde liegenden (hypothetischen) Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, den Er für ein Sesquiterpen mit hydrirtem Naphtalinkern hält, als *Santogenen*, das Santonin daher als *Lacton einer Keto*- oder *Oxo(hydr)oxysantogenensäure* [3]). Die Säure gab ein

[1]) Arch. Pharm. [3] 30, 499 bis 513. — [2]) JB. f. 1891, 2329. — [3]) Vgl. daselbst, S. 2158.

krystallinisches *Silbersalz*, $C_{15}H_{21}O_4Ag$. — Beim Erhitzen von Santonin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, unter Hinzufügung von etwas Eisessig, bildete sich an Stelle der santonigen Säure von Cannizzaro und Carnelutti[1]) eine um zwei Atome Wasserstoff reichere Säure, $C_{15}H_{22}O_3$, welche der obigen Nomenclatur gemäfs *Oxysantogenensäure* — natürlicher vielleicht *hydrosantonige Säure* — genannt wird. Sie krystallisirte aus Alkohol oder Benzol in Nadeln und schmolz bei 174°. Ihr *Silbersalz*, $C_{15}H_{21}O_3Ag$, bildete einen amorphen Niederschlag. — Durch Reduction des Santonins in heifser, alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Zinkstaub wurde ein mit den Hyposantoninen[2]) iso- oder wahrscheinlicher polymeres Product, *α-Santogendilacton*, $(C_{15}H_{18}O_3)_2$, gewonnen, das sich aus Alkohol oder alkoholischer Essigsäure mit Zusatz von etwas Wasser in schwach gelblich- oder gelbgrünlich-weifsen Nädelchen vom Schmelzpunkte 200 bis 201° abschied und durch nach einander folgende Behandlung mit alkoholischer Alkalilauge und Salzsäure in *β-Santogendilacton* umgewandelt wurde. Letzteres krystallisirte aus heifsem Alkohol oder Eisessig in weifsen Nädelchen vom Schmelzpunkte 260 bis 261° und zeigte nach E. Beckmann eine der Formel $C_{30}H_{36}O_4$ entsprechende Gefrierpunktserniedrigung[3]).

Derselbe[4]) erhielt aus *Santonin* durch Einwirkung von Brom in eisessigsaurer Lösung *Santoninacetatdibromid*, $C_{15}H_{18}O_3 . C_2H_4O_2 . Br_2$[5]), eine aus Alkohol gut krystallisirende Verbindung, die aber unter der Einwirkung des Lichtes, wie auch schon beim Erwärmen auf etwas über 60°, Zersetzung erlitt. Beim Erhitzen mit Anilin und wenig Alkohol entstand daraus *Monobromsantonin*, $C_{15}H_{17}BrO_3$, das aus verdünntem Alkohol in Blättchen anschofs und sich bei 149 bis 151° zersetzte. — Ein

---

[1]) JB. f. 1882, 970. — [2]) Siehe S. 2439. — [3]) Ihrer Entstehung nach sollten diese Dilactone mit den Santononen (siehe S. 2437) identisch sein; die Beschreibungen stimmen jedoch nicht ganz überein. — [4]) Arch. Pharm. [3] 30, 675 bis 683; Ber. 1892, 3317 bis 3318. — [5]) Vgl. über ein Santoninbromid Cannizzaro und Sestini, JB. f. 1873, 845; über Santoninacetat (Acetylisophotosantonsäure) Villavecchia, JB. f. 1885, 1735; Cannizzaro und Fabris, JB. f. 1886, 1524.

Additionsproduct von Santonin und Chlorwasserstoff konnte nicht gewonnen werden. Mittelst Phosphorpentachlorids (2 Mol. auf 1 Mol. Santonin) wurde das *Dichlorid*, $C_{15}H_{16}Cl_2O$ [1]), dargestellt, über dessen physikalische Eigenschaften jedoch noch nichts angegeben ist.

A. Baron Engelhardt[2]) hat eine hauptsächlich pharmakologische Arbeit über das *Hyänanchin* ausgeführt, den Bitterstoff von *Hyänanche globosa (Toxicodendron capense)* [3]); dieser südafrikanische Strauch, dessen Früchte zum Vergiften der Hyänen dienen, wird jetzt zu den Buxaceen gerechnet. Das Hyänanchin wurde aus den Fruchtschalen im Wesentlichen nach dem von Henkel[3]) angegebenen Verfahren dargestellt, indem die wässerige Auskochung mit Bleiessig versetzt, das entbleite Filtrat zur Ausfällung von Gummi und anderen Stoffen mit Alkohol, sowie mit Aether behandelt und die Lösung zur Trockne verdampft wurde; durch Wiederaufnehmen des Rückstandes mit wenig heifsem Alkohol und Abkühlen der Lösung gelang es, das Hyänanchin in spindelförmigen Kryställchen zu gewinnen. Die Menge desselben in den Fruchtschalen betrug 3,0 Proc. Auch in den Samen war es enthalten, doch nur zu etwa 0,75 Proc. Eine Analyse davon konnte noch nicht ausgeführt werden. Das Hyänanchin war chemisch indifferent; bezüglich seiner Löslichkeit war bemerkenswerth, dafs es auch von fetten Oelen aufgenommen wurde. Auf Platin erhitzt, verbrannte es, ohne vorher zu schmelzen. Es schmeckte sehr bitter und zeigte sich in seiner Giftwirkung dem Strychnin ähnlich. Die letale Gabe war bei Kaninchen 14, bei Katzen nur 3 mg pro Kilogramm.

O. Hesse[4]) untersuchte die *wachsartigen Bestandtheile der Cocablätter* [5]). Das Wachs aus südamerikanischer Coca fand Er aus in Aether leicht löslichem *Palmityl-β-amyrin* [6]), $C_{30}H_{49}-O-C_{16}H_{31}O$, und mehr oder weniger eines in Aether etwas schwie-

---

[1]) Vgl. Pawlewski, JB. f. 1885, 1736. — [2]) Arbeiten des pharmakol. Inst. Dorpat 8, 1 bis 19. — [3]) Vgl. JB. f. 1858, 532. — [4]) Ann. Chem. 271, 214 bis 228. (Ueber den ersten, die Alkaloïde der Cocablätter betreffenden Theil der Abhandlung ist S. 2390 ff. referirt.) — [5]) Vgl. Niemann, JB. f. 1860, 365. — [6]) Amyrine: Vesterberg, JB. f. 1890, 2190.

riger löslichen Körpers $C_{33}H_{106}O$ bestehend, welcher letztere dem Cerotinon (Cerotinsäureketon)[1]) sehr ähnlich, vielleicht auch damit identisch war; dieser wird vorläufig *β-Cerotinon* genannt. Das Palmityl-β-amyrin bildete Wärzchen, die, aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, bei 75° schmolzen; es zeigte in Benzol $[\alpha]_D = +54,5°$. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge lieferte es neben Palmitinsäure *β-Amyrin*, $C_{30}H_{50}O$. Letzteres krystallisirte aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkte 196°; dessen specifische Drehung $[\alpha]_D$, in Benzol, war $= +94,2°$; in Essigsäureanhydrid gelöst, erzeugte es mit concentrirter Schwefelsäure Purpurfärbung, während die Chloroformlösung damit keine Farbenreaction gab. *Acetyl-β-amyrin*, $C_{30}H_{49}O{-}C_2H_3O$, wurde in kleinen, bei 236° schmelzenden Prismen erhalten, *Benzoyl-β-amyrin*, $C_{30}H_{49}O{-}C_7H_5O$, in Prismen, die bei 228° schmolzen. — Das *β-Cerotinon* krystallisirte in Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 66° lag (4° höher als derjenige des Cerotinsäureketons). — Das Wachs der Coca aus Java enthielt aufser Palmityl-β-amyrin und β-Cerotinon noch einen in kaltem Aether unlöslichen Antheil, aus dem nach der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung gewonnen wurden: etwas *β-Amyrin*, *Myristinsäure*, *Oxycerotinsäure*, $C_{27}H_{54}O_3$, und *Cerotinsäure-Ceryläther*, „*Cerin*" genannt[2]). Die Oxycerotinsäure schied sich aus Alkohol in mikroskopischen Schüppchen aus, schmolz bei 82° und wurde durch anhaltendes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *Cerotolsäure*, $C_{27}H_{52}O_2$, umgewandelt, die kleine Prismen vom Schmelzpunkte 70° bildete. Der Cerotinsäure-Ceryläther schmolz bei 82°; durch Schmelzen mit Kalihydrat wurde er zu *Cerylalkohol* und *Cerotinsäure* verseift. Der Cerylalkohol, $C_{27}H_{56}O$, zeigte den Schmelzpunkt 78° und gab einen *Acetylester* in Schüppchen vom Schmelzpunkte 62°. Die Cerotinsäure[3]) blieb beim Verdunsten der ätherischen Lösung in körnigen Kryställchen zurück; sie schmolz bei 81°. — Der Obige erwähnt ferner, dafs Er in einer

---

[1]) Vgl. **Brückner**, JB. f. 1852, 649 f. — [2]) Die Bezeichnung „*Cerin*" wird in sehr verschiedenen Bedeutungen gebraucht. — [3]) Vgl. **Nafzger**, JB. f. 1884, 1506.

bolivianischen, roth aussehenden Coca einen aus heifsem Aceton in rothen Blättern krystallisirenden Körper beobachtet habe, der wahrscheinlich *Carotin* war.

Im Anschlufs an diese Beobachtung erinnert Derselbe[1]) daran, dafs das *Carotin* — ein wohl etwas in Vergessenheit gerathenes Factum[2]) — schon längst vor Arnaud[2]) von Zeise[3]) für einen Kohlenwasserstoff erklärt worden sei. Er macht sodann darauf aufmerksam, dafs die Genauigkeit der von Arnaud[4]) angewandten colorimetrischen Bestimmung des Carotins durch die Gegenwart anderer, sich ähnlich verhaltender Farbstoffe unter Umständen wohl beeinträchtigt werden dürfte.

C. Schall[5]) veröffentlichte eine Notiz über *Brasilinmethyläther*. Auf Grund theils einer Nachprüfung der Analysenzahlen, welche Er und Dralle[6]) bei dem als Tetramethylbrasilin angesprochenen Körper und bei dessen Bromderivaten erhalten hatten, theils auch neu ausgeführter Bestimmungen kommt Er darin zu dem Resultate, dafs jener Körper wahrscheinlioh der *Trimethyläther des Brasilins*, $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3$, sei. Das wird auch, wie Er nach einer Ihm von J. Herzig zugegangenen Mittheilung hinzufügt, durch von Diesem ausgeführte Analysen bestätigt[7]). Er bemerkt ferner, dafs nach Versuchen von Koch dieser (Tri-) Methylester noch Acetyl aufnehmen zu können scheine, wie denn auch kaum zu bezweifeln sei, dafs das als Tetraacetylbrasilin betrachtete Product wirklich vier Mal den Säurerest enthalte; vermuthlich seien im Brasilin drei Phenolhydroxyle und ein Alkoholhydroxyl vorhanden.

Leprince[8]) isolirte einen *Cascarin* genannten Körper aus der *Cascara sagrada*, der Rinde von *Rhamnus Purshiana*[9]). Derselbe bildete orangegelbe, mikroskopische Nadeln ohne Geschmack, die in Wasser unlöslich (richtiger: schwer löslich?) waren, in Alkohol und Aceton sich dagegen lösten. Von Alkalien

---

[1]) Ann. Chem. 271, 229 bis 230. — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 1761 f. — [3]) Berzelius' JB. 27 (f. 1846), 478. — [4]) JB. f. 1887, 2298, 2471. — [5]) Ber. 1892, 3670 bis 3672. — [6]) JB. f. 1887, 2234; f. 1888, 2302; f. 1890, 2191. — [7]) Die für Trimethylbrasilin gehaltene Verbindung wird dann also wohl *Dimethylbrasilin* sein. — [8]) Compt. rend. 115, 286 bis 288. — [9]) Vgl. Schwabe, JB. f. 1888, 2379; ferner daselbst, S. 2372 und 2453.

wurde das Cascarin mit Purpurfarbe aufgenommen. Bei 200° bräunte es sich und schmolz bei 300° unter Verkohlung. Seine Zusammensetzung entsprach, nach dem Entwässern bei 50° und über Schwefelsäure, der Formel $C_{12}H_{10}O_5$. In der Kalischmelze spaltete es Phloroglucin ab. Der Genannte meint, es könnte vielleicht mit dem *Rhamnetin* identisch sein [1]).

Kohlenhydrate; Glycoside.

a) Kohlenhydrate.

O. Loew [2]) hält in einem Artikel „zur *Charakterisirung von Zuckerarten*" daran fest, dafs Seine *Formose* [3]), wenn sie auch mit Salzsäure keine Lävulinsäure gebe, dennoch, entgegen der Meinung von Tollens [4]), eine echte Zuckerart sei; und zwar müsse sie als eine Ketose aufgefafst werden. Er verwahrt sich ferner dagegen, dafs, wie es in einem weit verbreiteten Lehrbuche heifse, Seine *Methose* [5]) durch Fischer als Gemenge erkannt worden sei. Er ist übrigens nicht davon überzeugt, dafs die Methose wirklich mit der α-Acrose (i-Fructose) identisch sei; denn zu jedem Osazon könne es vier Zuckerarten geben, zwei stereoïsomere Aldosen und zwei stereoïsomere Ketosen [6]). Gegenüber einer Aeufserung von Fischer [7]) bemerkt Er noch, dafs die von Ihm für die Con-

---

[1]) Für dieses (als Monomethylquercetin) hat Herzig schon im vorhergehenden Jahre (JB. f. 1891, 2218) die Formel zu $C_{16}H_{12}O_7$ berichtigt (in Uebereinstimmung, mit welcher es jetzt als Monomethyläther eines Tetraoxyflavonols erkannt ist). — T. L. Phipson (Compt. rend. 115, 474) glaubt in dem *Cascarin*, wie es in der oben referirten Arbeit beschrieben ist, das von Ihm schon vor längerer Zeit (JB. f. 1858, 473) untersuchte *Rhamnoxanthin* wiederzuerkennen. — Schwabe [siehe Note [9]) a. v. S.] konnte aber aus der Droge Frangulin (= Rhamnoxanthin) nicht abscheiden, sondern nur dessen Spaltungsproduct: *Emodin*. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 41, 131 bis 135. — [3]) JB. f. 1889, 2034 f.; vgl. auch JB. f. 1890, 2132. — [4]) Vgl. Dessen Abhandlung JB. f. 1891, 2171. — [5]) JB. f. 1889, 2034 f.; vgl. auch JB. f. 1890, 2120. — [6]) Diese auffallende Behauptung ist leider nicht näher begründet. (*C. L.*) — [7]) Vgl. Dessen zweite Abhandlung, JB. f. 1891, 2167.

figuration der Formose und der Lävulose gebrauchten Formeln dennoch ebenfalls *Projectionen* vorstellten.

A. P. N. Franchimont[1]) berichtete über *Pentaacetate der Glycose.* Er fand, dafs die durch Behandeln von Traubenzucker mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat zu erhaltende, bei 134° schmelzende Verbindung, die bis da als Octoacetyldiglycose angesehen wurde[2]), ihrem Molekulargewichte wie auch ihrem Acetylgehalte nach *Pentaacetylglycose* sei, isomer mit der von Erwig und Königs[3]) durch Kochen von Traubenzucker mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink gewonnenen, bei (111 bis) 112° schmelzenden *Pentaacetylglycose*[3]). Jene bildete in reinem Zustande sehr feine Nadeln, die, namentlich im Vacuum, sublimirt werden konnten. Sie gebrauchte zur Lösung, bei 18,5 resp. 19°, 1175 Thle. Wasser oder 121,7 Thle. absoluten Alkohol, während die niedriger schmelzende Pentaacetylglycose 655,5 Thle. Wasser oder 77,3 Thle. Alkohol erforderte. Im Gegensatz zu der letzteren, rechtsdrehenden Verbindung war die höher schmelzende ferner optisch inactiv. — Anhangsweise wird noch bemerkt, dafs der von Fischer[4]) als Dekaacetyldi-α-glycoheptose angesprochene Körper wohl vielmehr eine der isomeren Pentaacetylglycose entsprechende *isomere Hexaacetyl-α-glycoheptose* sei[5]).

Istrati und Edeleanu[6]) erhielten durch *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Glycose* bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat *Tetraacetylglycose*, über die aber, wenigstens im vorliegenden Auszuge, nähere Angaben nicht gemacht sind[7]). Eine ungesättigte Säure, die vielleicht durch Condensation des Essigsäurerestes mit der in der Glycose gewöhnlich angenommenen Aldehydgruppe sich hätte bilden können, entstand nicht[8]).

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 11, 106 bis 111. — [2]) Siehe JB. f. 1889, 2041 f. — [3]) Vgl. dagegen folgendes Referat. — [4]) Dieser JB., weiter unten. — [5]) Bemerkenswerth ist übrigens, dafs bei der Glycoheptose, umgekehrt wie bei der Glycose, die mit Natriumacetat erhaltene Verbindung niedriger schmilzt, als die mit Chlorzink gewonnene. (*C. L.*) — [6]) Chemikerzeit. Repert. 16, 102; Ausz. aus Bul. Soc. Sciinte fizice, Bukarest, 1, 46. — [7]) Vgl. voriges Referat. — [8]) Vgl. analoge Beobachtungen von Erwig und Königs, JB. f. 1889, 2042 f.; f. 1890, 2133; sowie von Skraup, JB. f. 1889, 2044. (*C. L.*)

De Forcrand [1]) stellte *Mononatriummannit* dar, indem Er 1 Mol. Mannit mit der Lösung von 1 Atom Natrium in 5 bis 6 Mol. Aethylalkohol acht bis zehn Stunden lang zum Sieden erhitzte. Es entstand dabei die krystallisirte *Verbindung* $C_6H_{13}O_6Na.4C_2H_6O$, die durch Erwärmen leicht in Natriummannit überging. Die für dieses Derivat sich ergebende Substitutionswärme ist bereits nach einer anderen Veröffentlichung desselben Autors in dem diesjährigen Berichte über thermisch-chemische Untersuchungen [2]) mitgetheilt. Durch Erhitzen von 1 Mol. Mannit mit der Lösung von 2 Atomen Natrium in Alkohol wurde *Natriummannit-Natriumäthylat*, $C_6H_{13}O_6Na.C_2H_5ONa$, als weifses Pulver erhalten. Die chemische Natur dieses Körpers ergab sich daraus, dafs derselbe bei 150° keinen Alkohol abgab, und dafs seine Lösungswärme in Wasser geringer war, als diejenige einer Mischung der beiden Alkoholate.

E. O. v. Lippmann [3]) wies *Sorbit in Producten der Rübenzuckerfabrikation* nach. Als Material diente Ihm ein Bodensatz aus alkoholischen Laugen, die bei der probeweisen Verarbeitung von Melasse nach dem von Margueritte [4]) angegebenen Verfahren mit Alkohol und Säure gewonnen waren. Die alkoholische Lösung des auf geeignete Weise gereinigten Productes lieferte nach mehrtägigem Stehen zunächst eine Krystallisation von *Mannit* [5]); aus der Mutterlauge hiervon wurde der Sorbit nach der von Fischer bewährt gefundenen Trennungsmethode [6]) abgeschieden. Er zeigte nach längerem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $2C_6H_{14}O_6.H_2O$. Der Schmelzpunkt der entwässerten Substanz schwankte zwischen 104 und 109°. Für das Drehungsvermögen in Boraxlösung ergab eine durch O. Hahn ausgeführte Bestimmung $[\alpha]_D = +1{,}52^0$ [7]).

Derselbe [8]) berichtete über das *Vorkommen von Dulcit in* einem „aus Mozambik stammenden *Rohzucker* indischer Herkunft“, der nach einer Analyse von H. Siber 61,4 Proc. Zucker (zu

[1]) Compt. rend. **114**, 226 bis 228. — [2]) S. 346 ff. — [3]) Ber. 1892, 3218 bis 3220. — [4]) JB. f. 1869, 1105. — [5]) Vgl. Margueritte, a. a. O.; Scheibler, JB. f. 1873, 830. — [6]) Siehe JB. f. 1890, 2125. — [7]) Vgl. Fischer und Stahel, JB. f. 1891, 2165. — [8]) Ber. 1892, 3216 bis 3218.

einem grofsen Theile Invertzucker) und 34,2 Proc. sonstige organische Substanz enthielt. Der Dulcit wurde aus dem unvergährbaren Antheile nach dessen Behandlung mit Barythydrat, neutralem und basischem Bleiacetat in Prismen, $C_6H_{14}O_6$, gewonnen, die den Schmelzpunkt 188° und das spec. Gewicht 1,4701, bei 20°, zeigten [1]. — Nach Versuchen von O. Hahn gab er mit Salpetersäure 66,67 bis 68,84 Proc. Schleimsäure [2]. — Es wird bei dieser Gelegenheit noch eine Beobachtung über eine eigenthümliche *Gährung von schleimsaurem Ammonium* mitgetheilt, bei der unter Abscheidung celluloseartiger Membranen *Pyrrol* gebildet war.

Von E. Fischer [3]) liegt eine ausführliche Abhandlung über die *kohlenstoffreicheren Zuckerarten aus Glycose* vor [4]), die Er unter der Mitwirkung von W. Kleberg, W. Fischer, J. Langenwalter und namentlich L. Ach nach denselben Methoden dargestellt hat, nach denen Er vorher in Gemeinschaft mit Pafsmore [5]) und mit Piloty [6]) die kohlenstoffreicheren Zuckerarten aus Mannose und aus Rhamnose erhalten hatte. Bei der Addition von Blausäure an *d-Glycose* bildete sich neben der „Dextrosecarbonsäure", $C_7H_{14}O_8$, von Kiliani [7]) — wie dies nach der Analogie mit Arabose [8]) und mit Xylose [9]) zu erwarten war — noch eine damit stereoïsomere Säure, welche von jener, der *α-Glycoheptonsäure*, als *β-Glycoheptonsäure* unterschieden wird. Die Lactone dieser beiden Säuren lieferten mit Natriumamalgam α- und *β-Glycoheptose*, $C_7H_{14}O_7$, von denen die erstere, leichter zu gewinnende, durch weitere Behandlung mit Natriumamalgam ferner in den entsprechenden *α-Glycoheptit*, $C_7H_{16}O_7$, übergeführt wurde. Bei der nochmaligen Anlagerung von Blausäure ergab die α-Heptose wieder zwei stereoïsomere Carbonsäuren, $C_8H_{16}O_9$: *α- und β-Glycooctonsäure.* Das Lacton der α-Glycooctonsäure wurde zu *α-Glycooctose*, $C_8H_{16}O_8$, und weiter zu *α-Glycooctit*, $C_8H_{18}O_8$, reducirt; das Lacton der β-Octonsäure gab bei der Reduction ebenfalls eine Octose, doch wurde diese nicht näher

1) Vgl. Eichler, JB. f. 1856, 665. — 2) Vgl. Kent und Tollens, JB. f. 1885, 1744 f. — 3) Ann. Chem. 270, 64 bis 107. — 4) Vgl. JB. f. 1890, 1708, 2132. — 5) Daselbst, S. 2125. — 6) Daselbst, S. 2128. — 7) JB. f. 1886, 1665, 1769. — 8) JB. f. 1890, 2131. — 9) JB. f. 1891, 2163, 2165.

untersucht. Von der α-Octose führte die Synthese endlich zu *Glycononsäure*, $C_9H_{18}O_{10}$, *Glyconose*, $C_9H_{18}O_9$, und *Glyconit*, $C_9H_{20}O_9$. — Den beiden Glycoheptonsäuren dürften die Configurationsformeln

```
            H  H  OH H  H
     CH2OH—C—C—C—C—C—COOH
            OH OH H  OH OH
```

und

```
            H  H  OH H  OH
     CH2OH—C—C—C—C—C—COOH
            OH OH H  OH H
```

zukommen[1]); von diesen entspricht die erste einem Heptit und einer Pentaoxypimelinsäure mit symmetrischem, optisch inactivem, die zweite analogen Derivaten mit asymmetrischem, activem Molekül. Es zeigte sich, dafs dem α-Glycoheptit, sowie der schon von Kiliani (l. c.) erhaltenen α-Pentaoxypimelinsäure wirklich keine optische Activität mehr innewohnt, während letztere Eigenschaft in der β-Pentaoxypimelinsäure erhalten geblieben ist. [Geprüft wurden übrigens nicht die Dicarbonsäuren selbst, sondern die Lactonsäuren derselben, deren Verhalten aber ebenfalls den Schlufs auf symmetrischen oder asymmetrischen Bau des Moleküls erlaubt[2]).] Hieraus folgt für die α-*Glycoheptonsäure* die erste, für die β-*Säure* die zweite Configuration; für die von der α-Glycoheptose sich ableitenden α- und β-*Glycooctonsäuren* demnach

```
            H  H  OH H  H  H
     CH2OH—C—C—C—C—C—C—COOH
            OH OH H  OH OH OH
```

und

```
            H  H  OH H  H  OH
     CH2OH—C—C—C—C—C—C—COOH
            OH OH H  OH OH H
```

Welche von diesen letzteren Formeln aber der einen und welche der anderen Säure gehört, konnte nicht entschieden werden, weil die Octite und Dicarbonsäuren in beiden Fällen activ sein müssen. Von allgemeinerem Interesse, bezüglich des quantitativen Verhältnisses, in welchem bei Bildung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffs in einem vorher schon asymmetrischen System die

[1]) Siehe JB. f. 1891, 2168 und 2169. — [2]) Die Inactivität der α-Pentaoxypimelinlactonsäure mufs auf intermolekularem Ausgleich beruhen. (*C. L.*)

beiden stereoïsomeren Producte entstehen, war noch die Beobachtung, dafs die α-Glycooctonsäure weitaus überwiegend auftrat; bei 20 bis 25° bildete sich fast gar keine β-Octonsäure, bei 40° wurden davon immerhin nicht mehr als 13 Proc. der theoretisch möglichen Menge erhalten. — Zur Beschaffung des für die Synthesen nothwendigen Ausgangsmaterials wurden durch G. Heller in den Höchster Farbwerken 18,5 kg Traubenzucker auf Heptonsäuren verarbeitet. Die Ausbeute an reinem *α-Glycoheptonsäurelacton* betrug 30 bis 35 Proc. der verwendeten Glycose. Die *α-Glycoheptose* schied sich aus der warmen, wässerigen Lösung in wasserfreien Tafeln ab, die nach Haushofer die rhombische Combination (001), (111) vorstellten, mit dem Axenverhältnifs 0,8040 : 1 : 1,7821. Sie löste sich in 10,5 Thln. Wasser von 14°, schmeckte schwach süfs und schmolz zwischen 180 und 190°; sie reducirte etwas schwächer als Traubenzucker; beim Erhitzen mit verdünnten Säuren gab sie neben sehr wenig Furfurol viel Huminsubstanzen. Sie lieferte ein krystallinisches *Phenylhydrazon*, $C_7H_{14}O_6=N_2HC_6H_5$, das in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Aether sehr wenig löslich war und gegen 170° schmolz, sowie ein *Phenylosazon*, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$, in feinen, gelben Nadeln, die in Wasser und Aether kaum, in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich waren und gegen 195° schmolzen. Durch concentrirte Salzsäure wurde aus letzterem *Heptoson* abgespalten, das jedoch nicht weiter beschrieben ist. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink entstand aus der α-Glycoheptose ein bei 156° schmelzendes, krystallinisches Derivat, das bei der Elementaranalyse auf die *Hexaacetylverbindung*, $C_{19}H_{26}O_{13}$, stimmende Zahlen gab; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde ein Product erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 131 bis 132° schmolz und fast dieselbe procentische Zusammensetzung zeigte, wie die vorgenannte Acetylverbindung, der Analogie nach aber als *Dekaacetyldiglycoheptose*, $C_{34}H_{46}O_{23}$, betrachtet wird [1]. Durch Brom wurde die α-Glyco-

[1]) Vgl. hierzu Franchimont, diesen JB., S. 2448.

heptose wieder in α-Glycoheptonsäure zurückgewandelt. Die aus letzterer nach der Vorschrift von Kiliani dargestellte *α-Pentaoxypimelinlactonsäure* — welche, wie schon erwähnt, sich inactiv erwies — lieferte beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung mit Phenylhydrazin *α-Pentaoxypimelinsäure-Doppelphenylhydrazid*, $C_{19}H_{24}N_4O_7$, in gelblichen Blättchen, die gegen 200° schmolzen. Der durch weitere Reduction der α-Glycoheptose mit Natriumamalgam in erst schwach schwefelsaurer, dann schwach alkalischer Lösung gebildete *α-Glycoheptit*, $C_7H_{16}O_7$, krystallisirte aus heifsem Methylalkohol in feinen Prismen, die in Wasser sehr leicht, in Aethylalkohol recht schwer löslich waren und bei 127 bis 128° schmolzen; dafs die Lösung inactiv war, ist schon vorausgeschickt. *Heptaacetyl-α-glycoheptit*, $C_7H_9O_7(C_2H_3O)_7$, krystallisirte aus Wasser in mikroskopischen Blättchen vom Schmelzpunkte 113 bis 115°; *Benzal-α-glycoheptit*, $C_7H_{14}O_7{=}CH(C_6H_5)$, aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 214°. — Die *β-Glycoheptonsäure* wurde aus der syrupartigen Mutterlauge des α-Heptonsäurelactons in Form des gut krystallisirenden *Brucinsalzes* isolirt, dieses sodann mit Baryt zerlegt und aus dem gewonnenen Baryumsalz (das nicht rein abgeschieden wurde) die Säure mittelst Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie krystallisirte aus der eingedampften Lösung als *Lacton*, $C_7H_{12}O_7$, in Nadeln aus; diese zeigten einen schwach süfsen Geschmack und schmolzen bei 151 bis 152°. Das *Phenylhydrazid*, $C_7H_{13}O_7-N_2H_2C_6H_5$, war in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirte aus Alkohol in gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkte 150 bis 152°. Durch Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 140° wurde die β-Glycoheptonsäure theilweise zur α-Säure umgelagert, die mittelst ihres in kaltem Wasser schwerer löslichen, bei 172° schmelzenden Phenylhydrazides [1]) sich identificiren liefs. Die durch Oxydation der β-Heptonsäure mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2 bei 40° entstandene *β-Pentaoxypimelinsäure* wurde in Form des krystallinischen Calciumsalzes abgeschieden, nach dessen Zerlegung mit Oxalsäure sie zunächst als syrupförmiger Ver-

[1]) JB. f. 1889, 1294.

dunstungsrückstand verblieb; aus dessen Lösung in Aceton setzten sich dann aber Krystallwarzen ab, welche die *Lactonsäure*, $C_7H_{10}O_8$, vorstellten; durch weitere Umkrystallisirungen aus Essigäther wurde diese in Nadeln oder Prismen gewonnen, die gegen 177° schmolzen. Wie schon hervorgehoben, war die β-Pentaoxypimelinlactonsäure activ; sie zeigte $[\alpha]_D = +68{,}5^0$. Die durch Reduction der β-Heptonsäure mit Natriumamalgam gebildete *β-Glycoheptose* wurde nur als Syrup beobachtet. Sie gab aber ein aus Alkohol in farblosen Nadeln anschiefsendes *Phenylhydrazon*, $C_7H_{14}O_6{=}N_2HC_6H_5$, dessen Schmelzpunkt bei etwa 192° lag. Ihr *Phenylosazon* war, wie vorauszusehen, mit dem der α-Heptose identisch. — Die aus der α-Glycoheptose durch Addition von Blausäure als Hauptproduct entstehende *α-Glycooctonsäure* wurde aus der Reactionsflüssigkeit als *Baryumsalz* abgeschieden, das aus der heifsen Lösung in wasserfreien Nadeln, $(C_8H_{15}O_9)_2Ba$, krystallisirte. Die freie Säure ging beim Abdampfen ihrer Lösung und längerem Erhitzen des Rückstandes vollständig in ihr *Lacton*, $C_8H_{14}O_8$, über, das, aus Methylalkohol umkrystallisirt, bei 145 bis 147° schmolz. Ihr *Phenylhydrazid* bildete farblose Nadeln und schmolz gegen 215°. — Die *α-Glycooctose* krystallisirte in feinen, weifsen Nadeln, $C_8H_{16}O_8.2H_2O$, die sich bei 93° verflüssigten. Ihr *Phenylhydrazon*, $C_8H_{16}O_7{=}N_2HC_6H_5$, setzte sich aus der heifsen, wässerigen Lösung in schwach gelblichen Krystallen ab, aus heifsem Alkohol in farblosen, sehr feinen Prismen; es schmolz gegen 190°. Das *Phenylosazon*, $C_8H_{14}O_6(N_2HC_6H_5)_2$, bildete gelbe Nädelchen mit dem Schmelzpunkte 210 bis 212°. Der *α-Glycooctit*, $C_8H_{18}O_8$, krystallisirte in feinen, bei 141° schmelzenden Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich waren. Diese Substanz gab eine nadelförmige *Benzalverbindung*, die nach vorherigem Sintern bei 185 bis 187° schmolz. — Die *β-Glycooctonsäure* wurde aus der Mutterlauge des α-octonsauren Baryums nach Abscheidung des Baryts mit Schwefelsäure in Form ihres Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkte 186 bis 188° bildenden *Lactons*, $C_8H_{14}O_8$, gewonnen. Sie lieferte ein nadeliges *Phenylhydrazid* vom Schmelzpunkte 170 bis 172°; sie entstand auch aus der α-Glycooctonsäure durch

partielle Umlagerung derselben beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 140°. — Die *Glyconononsäure* schied sich aus der mittelst α-Glycooctose und Blausäure erhaltenen Lösung zunächst theilweise als *Amid* ab, wurde jedoch, nachdem dieses durch Erwärmen des Breies auf 25° langsam wieder in Lösung gebracht war, der Hauptmenge nach als *Baryumsalz* isolirt, dessen im Vacuum getrocknete Nadeln die Zusammensetzung $(C_9H_{17}O_{10})_2Ba$ zeigten. Ein weiterer Antheil wurde aus der Mutterlauge dieses Salzes in Form des schwer löslichen, gegen 234° schmelzenden *Phenylhydrazides*, $C_9H_{17}O_9-N_2H_2C_6H_5$, gewonnen. In dem Filtrat dieses letzteren konnte durch Behandlung mit Alkohol und Aether noch eine geringe Menge eines etwa 40° niedriger schmelzenden Phenylhydrazides aufgefunden werden, das wahrscheinlich einer β-Glyconononsäure angehörte. Die α-Glyconononsäure selbst wurde, gemischt mit ihrem *Lacton*, nur als Syrup erhalten; ebenso auch die *Glycononose*. Deren *Phenylhydrazon* fiel aus wässerig-alkoholischer Lösung als körnig-krystallinischer, farbloser Niederschlag aus, der zwischen 195 und 200° schmolz; seine Analysen ergaben etwa 1 Proc. weniger Kohlenstoff, als die Formel $C_9H_{18}O_8=N_2HC_6H_5$ verlangt. Das *Phenylosazon*, $C_9H_{16}O_7(N_2HC_6H_5)_2$, bildete sich nur langsam; es schied sich in gelben Nadeln aus, die in Wasser und in Alkohol aufserordentlich schwer, etwas leichter in verdünntem Alkohol löslich waren und zwischen 220 und 223° schmolzen. Abweichend von der Mannononose wurde die *Glycononose* durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt, ebensowenig wie α-Glycoheptose oder α-Glycooctose. Der *Glycononit*, $C_9H_{20}O_9$, krystallisirte aus heifsem Wasser in gestreckten Täfelchen oder Prismen; in absolutem Alkohol war er aufserordentlich schwer löslich; er schmolz, nach vorherigem Sintern, bei 194°. — Für die specifische Drehung $[\alpha]_D$ wurde beobachtet bei:

α-Glycoheptose	—19,7°	(mit Mehrrotation)
β-Glycoheptonsäurelacton	—68,0°	(mit Mehrrotation)
α-Glycooctonsäurelacton	+45,9°	
α-Glycooctose (wasserfrei)	—50,5°	(mit Mehrrotation)
α-Glycooctit	+2,0°	(mit Borax höher)
β-Glycooctonsäurelacton	+23,6°.	

Der Glycononononsäuresyrup war rechtsdrehend. — In einer Anmerkung wird die Ableitung der Formeln für die vier inactiven Pentaoxypimelinsäuren aus denjenigen für die beiden inactiven Tetraoxyadipinsäuren (Schleimsäuren) erörtert und für die *Anzahl der nach dem allgemeinen, symmetrischen Structurtypus* COOH $-[CH(OH)]_n-$COOH *constituirten Verbindungen, in denen* n *ungerade ist*, der allgemeine Ausdruck 2^{n-1} aufgestellt. (Dafs speciell vier Trioxyglutarsäuren und vier Alkohole, $CH_2OH-[CH(OH)]_3-CH_2OH$, möglich sind, wurde von Fischer schon in der ersten der im vorjährigen JB., S. 2167 ff. zusammengefafsten Abhandlungen erwähnt.)

W. St. Smith [1]) stellte im Würzburger Laboratorium *die optischen Isomeren der d-Mannoheptonsäure, der d-Mannoheptose und des Perseïts* [2]) dar, im Anschlufs an Seine von E. Fischer [3]) mitgetheilte Arbeit über i-Mannozuckersäure. Die *l-Mannoheptonsäure* wurde aus l-Mannose — welche ja ihrerseits aus Arabose aufgebaut ist — durch Anlagerung von Blausäure erhalten. Aus der Reactionsflüssigkeit schied sich zunächst das Amid ab; dieses wurde jedoch nicht abfiltrirt, vielmehr die Säure in Form des in Wasser schwer löslichen *Baryumsalzes* isolirt, welches, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$ besafs. Durch Zerlegung desselben mit Schwefelsäure, Eindampfen des Filtrates, Erhitzen des syrupförmigen Rückstandes auf dem Wasserbade und Krystallisation aus Alkohol wurde das *Lacton*, $C_7H_{12}O_7$, gewonnen, das sich in Wasser sehr leicht löste, bei 153 bis 155° schmolz und $[\alpha]_D = +75{,}15^0$ zeigte. Das *Phenylhydrazid*, $C_7H_{13}O_7-N_2H_2C_6H_5$, schmolz gegen 220°. — *i-Mannoheptonsäurelacton*, $C_7H_{12}O_7$, krystallisirte aus den gemischten Lösungen des d- und des l-Lactons nach dem Eindampfen in kleinen Nadeln, die in Wasser etwas schwerer löslich waren, als die Componenten, und schon gegen 85° schmolzen. Es gab ein *Calciumsalz*, $(C_7H_{13}O_8)_2Ca . H_2O$, in mikroskopisch kleinen, quadratischen Prismen, und ein *Phenylhydrazid*, $C_{13}H_{20}N_2O_7$, in mikroskopi-

---

[1]) Ann. Chem. 272, 182 bis 190. — [2]) Vgl. Fischer und Pafsmore, JB. f. 1890, 2125. — [3]) JB. f. 1891, 2161.

schen Nadeln, deren Schmelzpunkt gegen 225° lag. — Durch Reduction des l-Mannoheptonsäurelactons in eiskalter, schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam wurde *l-Mannoheptose* ($C_7H_{14}O_7$) erhalten; diese blieb beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als Syrup zurück, der sich unter absolutem Alkohol langsam in ein weifses Pulver verwandelte, an der Luft aber wieder zerflofs. Die Substanz war nicht gährungsfähig; über ihr Drehungsvermögen ist nichts angegeben. Sie lieferte ein *Phenylhydrazon*, das aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln anschofs, deren Schmelzpunkt gegen 196° lag. Ihr *Phenylosazon*, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$, fiel in feinen, gelben Nadeln aus, die in Wasser oder Aether nahezu unlöslich, in heifsem Alkohol schwer löslich waren und gegen 203° schmolzen. — *i-Mannoheptose* wurde durch Reduction des i-Lactons dargestellt. Sie bildete einen farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Syrup; sie drehte die Polarisationsebene nicht und wurde durch Hefe nicht in Gährung versetzt. Deren *Phenylhydrazon* schmolz schon bei 175 bis 177°, das *Phenylosazon*, $C_{19}H_{24}N_4O_5$, erst gegen 210°. — Die weitere Reduction der l-Mannoheptose ergab den *l-Mannoheptit*, $C_7H_{16}O_7$, der beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als Syrup zurückblieb, nach dem Uebergiefsen mit Methylalkohol aber allmählich krystallinisch erstarrte; sein Schmelzpunkt lag bei 187° (corr.). — *i-Mannoheptit*, $C_7H_{16}O_7$, wurde analog durch weitere Reduction der i-Mannoheptose, ferner aber auch durch Zusammenbringen von l-Mannoheptit mit Perseït gewonnen. Er krystallisirte in mikroskopischen Täfelchen und schmolz erst bei 203°.

G. Bertrand [1]) machte in einer Mittheilung über *Xylose*, im Anschlufs an Seine früheren Arbeiten [2]) — und unter theilweiser Wiederholung darin schon veröffentlichter Resultate — einige Angaben über Eigenschaften, Verhalten und Derivate dieser Pentose [3]). Die von Ihm beobachteten Krystalle erschienen

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 499 bis 502. — [2]) JB. f. 1891, 2172 f., 2527. — [3]) Vgl. Koch, JB. f. 1886, 1809; Wheeler und Tollens, JB. f. 1889, 2052; Allen und Tollens, JB. f. 1890, 2137 f.: Stone, daselbst, S. 2139; Hébert, daselbst, S. 2535.

entweder kahnförmig zugespitzt oder als flache Prismen, häufig zu kreuzförmigen Zwillingen verwachsen. 100 Thle. Wasser lösten bei 20,3° 117,05 Thle. Xylose; in absolutem Alkohol war diese nahezu unlöslich. Deren Schmelzpunkt schwankte je nach der Schnelligkeit des Erhitzens von 140 bis 160°. In etwa 10 procentiger Lösung und bei 23° ergab sich $[\alpha]_D = +19,07°$. Dafs die Xylose mit Bierhefe nicht gähre, fand sich bestätigt; ihr in schönen Nadeln krystallisirendes *Phenylosazon* schmolz gegen 161°.

Eine neue Veröffentlichung von A. Günther und B. Tollens[1]) über *Fucose* ist bereits in diesem JB., S. 486, erwähnt. Hinzuzufügen bleibt hier höchstens, dafs die Schmelztemperatur des Zuckers von 116 bis gegen 140° wechselnd beobachtet wurde, sowie, dafs der Schmelzpunkt seines *Phenylhydrazons* jetzt zu 172 bis 173° angegeben wird.

H. Kiliani[2]) machte einige weitere Mittheilungen über die *Digitalonsäure*, $C_7H_{14}O_6$, die Er, neben d-Glyconsäure, aus dem bei der Spaltung des *Digitalins* entstehenden Zuckergemenge durch Oxydation mit Brom erhalten hatte[3]). Die ihr zu Grunde liegende Zuckerart *(Digitalose)* trat bei der Zerlegung des Glycosids mit wässeriger Salzsäure in der zweiten Reactionsphase auf; zuerst wurde die d-Glycose abgespalten. Die Trennung der Digitalonsäure von der *Glyconsäure* geschah am einfachsten auf die Weise, dafs das zum dünnen Syrup verdampfte Gemenge mit einem Drittel seines Gewichtes 93 procentigen Alkohols vermischt und mit Aether geschüttelt wurde; dieser nahm hauptsächlich entstandenes *Lacton* der Digitalonsäure auf, welches dann leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen war. Das *Digitalolacton* bildete kurzprismatische Krystalle, die v. Haushofer als rhombisch bestimmte, mit den Flächen (110), (210), (011) und dem Axenverhältnifs 0,9243 : 1 : 0,3662. Es zeigte $[\alpha]_D = -79,4°$. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Silberoxyd auf 50° gab es Essigsäure, aber keine Glycolsäure, woraus geschlossen wird, dafs die Digitalonsäure ein an Kohlenstoff gebundenes

---

[1]) Ann. Chem. 271, 86 bis 92. — [2]) Ber. 1892, 2116 bis 2118; Zahlenberichtigungen daselbst, S. 2429. — [3]) Dieser JB.: Glycoside, S. 2477.

Methyl, aber wahrscheinlich keine primäre Alkoholgruppe enthalte.

E. Fischer und A. J. Stewart[1]) stellten eine *aromatische Zuckerart*, die *Phenyltetrose*, $C_{10}H_{12}O_4$, $= (C_6H_5)C_4H_7O_4$ [2]), dar, und zwar auf folgendem, durch die untenstehende Uebersicht veranschaulichten Wege: *Zimmtaldehydcyanhydrin (Phenyloxycrotonnitril)* [3]) (Formel I) wurde, in Chloroform gelöst, durch Addition von Brom in *Phenyldibromoxybutyronitril* (II), dieses durch Kochen mit 20procentiger Salzsäure, unter Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff, in das (γ-?) *Lacton einer Phenylmonobromdioxybuttersäure* (III) übergeführt, welches beim Kochen mit Barytwasser das entsprechende Salz der *Phenyltrioxybuttersäure* (IV) lieferte; die hieraus abgeschiedene freie Säure ging beim Abdampfen ihrer Lösung in ihr (γ-?) *Lacton* (V) über, welches endlich bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholisch-wässeriger, durch Schwefelsäure schwach sauer gehaltener Lösung die *Phenyltetrose* (VI) gab:

C_6H_5-CH=CH-CH(OH)-CN (I) ⟶ C_6H_5-CHBr-CHBr-CH(OH)-CN (II) ↓
C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOba (IV) ⟵ C_6H_5-CH-CHBr-CH(OH)-CO-O (III)
↓ C_6H_5-CH-CH(OH)-CH(OH)-CO-O (V) ⟶ C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COH (VI)

Das *Phenyldibromoxybutyronitril*, $C_{10}H_9Br_2ON$, bildete Nädelchen, die nach vorheriger Dunkelfärbung gegen 140° schmolzen. Das *Lacton der Phenylmonobromdioxybuttersäure*, $C_{10}H_9BrO_3$, fiel aus der Lösung in heifsem Wasser in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 137° (uncorr.) aus. Das *Lacton der Phenyltrioxybuttersäure*, $C_{10}H_{10}O_4$, krystallisirte ebenfalls nadelförmig und schmolz zwischen 115 und 117°. Von den *Salzen* dieser Säure war dasjenige des *Silbers*, $C_{10}H_{11}O_5Ag$, durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; das *Phenylhydrazid*, $C_{10}H_{11}O_4$-$N_2H_2C_6H_5$, bildete schwer lösliche, farblose, kleine Prismen oder Platten, die bei 160 bis 167° schmolzen. Die *Phenyltetrose* wurde beim Ver-

---

[1]) Ber. 1892, 2555 bis 2563. — [2]) Ueber synthetische *Tetrose* vgl. Fischer und Landsteiner, diesen JB., S. 1548. — [3]) Siehe JB. f. 1887, 682 f.

dunsten ihrer ätherischen Lösung als Syrup erhalten, der auch in Wasser und Alkohol leicht löslich war. Sie reducirte die Fehling'sche Lösung, gab ferner ein in Wasser und Aether schwer, in Alkohol ziemlich leicht lösliches *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_3{=}N_2HC_6H_5$, als Blättchen, die gegen 154° schmolzen. — Die aus dem Zimmtaldehydcyanhydrin durch Verseifung entstehende *Phenyloxycrotonsäure* [1]), $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH(OH){-}COOH$, gab mit Brom kein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct: *Phenylmonobromoxycrotonsäure*, $C_6H_5{-}CH{=}CBr{-}CH(OH){-}COOH$(?), die aus ihrer Lösung in Chloroform oder Aether durch Petroläther krystallinisch gefällt wurde und bei 95 bis 100° schmolz. Durch Sodalösung wurde diese Säure leicht in *Phenyldioxycrotonsäure*, resp. die hiermit tautomere *Phenylketooxybuttersäure*, $C_6H_5{-}CH_2{-}CO{-}CH(OH){-}COOH$(?) (isomer mit dem obigen Phenyltrioxybuttersäurelacton), umgewandelt, welche Krystalle vom Schmelzpunkte 118° bildete, ein bei 125° schmelzendes *Oxim*, $C_{10}H_{10}O_3(NOH)$, erzeugte und bei der Reduction mit Natriumamalgam *Phenylisodioxybuttersäure*, $C_6H_5{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH(OH)$ $-COOH$(?), gab. Letztere Säure, von welcher es dahingestellt bleiben mufs, ob sie mit der Phenyldioxybuttersäure von Biedermann [siehe Note [1])] structur- oder stereoïsomer ist (und die ferner metamer mit Phenyltetrose ist), wurde als in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Syrup erhalten; sie gab ein aus heifsem Wasser umkrystallisirbares *Silbersalz*, $C_{10}H_{11}O_4Ag$, sowie ein *Phenylhydrasid*, $C_{10}H_{11}O_3{-}N_2H_2C_6H_5$, in Nadeln vom Schmelzpunkte 161 bis 162°.

E. R. Flint und B. Tollens [2]) berichteten über *Bornesit*. Als identisch mit diesem von Girard [3]) entdeckten *Monomethylinosit* erkannten Sie einen Körper; der sich in gelblichen Krystallen aus dem Waschwasser einer Kautschukfabrik abgesetzt hatte. Gereinigt zeigten diese die Zusammensetzung $C_7H_{14}O_6$, sowie den nach $C_6H_{11}O_6(CH_3)$ berechneten Methylgehalt; ihr Schmelzpunkt lag bei 199 bis 203°; $[\alpha]_D$ war $= +31{,}16°$.

---

[1]) Vgl. Tiemann und Biedermann, JB. f. 1891, 1917 f. — [2]) Ann. Chem. 272, 289 bis 290. — [3]) JB. f. 1871, 799 f.; auch f. 1873, 833 f.

Ad. Baeyer[1]) hat — wie nach einer weiteren Veröffentlichung Desselben schon in dem Berichte über Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe[2]) mitgetheilt ist — unter Mitwirkung von H. Rupe ein als *Chinit* bezeichnetes, inositartiges, in Cis- und Transform auftretendes Ringglycol, $C_6H_{10}(OH)_2$, durch Reduction des *Tetrahydrochinons (p-Diketohexamethylens)*[3]) dargestellt. Letzteres wird am einfachsten direct aus Succinylobernsteinsäureäther durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Reduction geschah mit Natriumamalgam, wobei, um die Bildung von Natriumhydrat zu vermeiden, ein Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Von den derart gebildeten Glycolen (Hexahydrohydrochinonen) ist zunächst nur das schwerer lösliche näher beschrieben, das als *trans-Chinit* aufgefafst wird:

```
          H        H
          C— - —C
   OH  /H        H\   H
    C                  C
   H\  H         H  /OH
         C————C
         H        H
```

Zur Reinigung wurde es in das prächtig krystallisirende, bei 105 bis 106° schmelzende *Diacetylderivat*, $C_6H_{10}O_2(C_2H_3O)_2$, übergeführt. Hieraus durch Verseifung mit Barytwasser wieder abgespalten, krystallisirte der trans-Chinit aus Alkohol, worin er sich, ebenso wie in Wasser, leicht löste, in Krusten; er schmeckte anfangs süfs, dann bitter. Er schmolz bei 143 bis 145°, sublimirte und destillirte unzersetzt. Gegen übermangansaures Kalium war er in der Kälte, gegen Fehling'sche Lösung auch in der Wärme beständig; durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure wurde er zu Chinon oxydirt. — *Phloroglucin* (das *Triketohexamethylen*) wurde durch Natriumamalgam ebenfalls reducirt[4]).

J. O'Sullivan[5]) bestimmte die specifische Drehung von *Invertzucker*, der aus Rohrzucker mit Invertase erhalten war,

---

[1]) Ber. 1892, 1037 bis 1040. — [2]) S. 998 f. — [3]) Siehe JB. f. 1889, 1743 f. — [4]) Der dabei entstehende *Phloroglucit* ist erst 1894 durch W. Wislicenus beschrieben. — Ueber *Dimethylchinit* siehe diesen JB., S. 999 f. — [5]) Chem. Soc. J. 61, 408 bis 414.

bei 15,5° und $c = 10{,}4$ bis 14,1 zu $[\alpha]_g$ [1]) = —24,5°; von *Glycose*, die aus derartig bereitetem Invertzucker abgeschieden war, bei 15,5° und $c = 10{,}1$ oder 19,6 zu $[\alpha]_g = +57°$. Für *Fructose* berechnet sich hieraus $[\alpha]_g$ = — 106°, oder $[\alpha]_D$ = —93,8° [2]). — Das Kupferreductionsvermögen des Invertzuckers ergab sich gleich dem der Glycose.

J. Weisberg [3]) fand, dafs *Rohrzucker* beim Erhitzen *mit Wasser* auf 100 bis 105°, entsprechend der Angabe von Monier [4]), erst nach mehreren Stunden ganz geringe Drehungsabnahme und Reductionsfähigkeit zeige. Ebenso widerstandsfähig verhielt der Zucker sich gegen Kalkwasser. — *Raffinose* wurde von den genannten Agentien noch langsamer angegriffen.

G. Michaud und J. F. Tristan [5]) (zu San José in Costa Rica) bezeichnen als *Agavose* eine Zuckerart, $C_{12}H_{22}O_{11}$, die Sie aus dem Blattsafte von *Agave americana* gewonnen haben. Dieselbe bildete leicht lösliche Krystalle, war inactiv und reducirte die Fehling'sche Lösung etwa $^5/_8$ Mal so stark wie Glycose. Beim Erwärmen mit Salzsäure gab sie eine linksdrehende Lösung; mit Salpetersäure entstand daraus keine Schleimsäure [6]).

M. Schmöger [7]) kam in einer Mittheilung über den *Milchzucker* nochmals auf die beiden schon vor längerer Zeit von Ihm [8]) beschriebenen eigenthümlichen Abarten desselben zurück. Die *„halbrotirende" Modification* resultirte immer dann, wenn 2 bis 6 g Zucker enthaltende Lösungen in einer Platin- oder Porcellanschale auf lebhaft siedendem Wasserbade mit oder ohne Umrühren zur vollständigen Trockne verdampft wurden, ein 12 Stunden

---

[1]) Siehe JB. f. 1885, 1757. — [2]) Vgl. die Arbeiten von Herzfeld, Winter, Hönig und Jesser, Jungfleisch und Grimbert, JB. f. 1888, 2313 ff. — [3]) Chem. Centr. 1892, II, 458 bis 459 (Ausz. aus Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 21, 438 bis 442). — [4]) JB. f. 1863, 766. — [5]) Am. Chem. J. 14, 548 bis 550. — [6]) Es scheint den Genannten unbekannt geblieben zu sein, dafs schon vor längerer Zeit Boussingault (JB. f. 1867, 941) den Agavensaft untersucht und darin Rohrzucker neben Lävulose gefunden hat. Diesen Angaben entsprechend halten, in einer neueren Publication, Stone und Lotz die Agavose für ein Gemisch von Rohrzucker mit Invertzucker. — [7]) Ber. 1892, 1452 bis 1455. — [8]) JB. f. 1880, 1023; f. 1881, 984.

und länger dauernder Procefs. Die *Modification mit „schwacher Birotation“* — vielleicht in Wahrheit von vornherein constanter Rotation — blieb zurück, wenn nicht mehr als 7 ccm einer etwa 10procentigen Lösung in einer Platinschale eingedampft wurden [1]). In beiden Fällen wird der Milchzucker in wasserfreier, krystallinischer Form erhalten. Das Molekulargewicht ergab sich nach der Gefrierpunktserniedrigung bei dem halbrotirenden Zucker zu 360 (berechnet 342), bei gewöhnlichem Milchzucker zu 399 (berechnet 360). Die Refraction der Lösung war sowohl bei halb- wie auch bei birotirendem Zucker von Anfang an constant. — Zur Darstellung von *Octoacetylmilchzucker* [2]), $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$, empfahl Derselbe, 5 g Milchzucker mit 5 g entwässertem Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid nur eben bis zum Sieden und zur Auflösung der Ingredienzien zu erhitzen, dann sofort in Wasser zu giefsen. Das pflasterartig ausgeschiedene, unter Alkohol aber krystallinisch erstarrende Product wird aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in den von Herzfeld [2]) beschriebenen rechtwinkeligen Tafeln erhalten; letztere zeigen einen Schmelzpunkt von 95 bis 100°. Die aus heifsem Alkohol gewonnenen Krystalle schmelzen niedriger, bei 80 bis 85°, zumal sie sich schon etwas angeschmolzen ausscheiden. In Chloroform gelöst, besafs der Octoacetylmilchzucker ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -3{,}5^\circ$, von vornherein constant. Mit Hydroxylamin lieferte er keine krystallisirbare Verbindung; mit Phenylhydrazin gab er nur Acetylphenylhydrazin vom Schmelzpunkte 129°. — Aus dem nach Schützenberger und Naudin [3]) durch Erhitzen des Milchzuckers mit Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig erhältlichen amorphen Acetylproduct konnte eine geringe Menge mit dem obigen identischen, krystallisirten Octoacetylmilchzuckers isolirt werden.

J. A. Wilson [4]) prüfte das *Verhalten von Glycose, Maltose und Dextrin gegen alkalische Quecksilbercyanidlösung* in Bezug auf die Aenderung der polarimetrischen Eigenschaften, welche

---

[1]) Genau nach den Angaben des Verfassers referirt. — [2]) JB. f. 1880, 1011. — [3]) JB. f. 1869, 750 ff. — [4]) Chem. News 65, 169.

deren Lösungen nach zwei bis vier Minuten langem Kochen mit diesem Reagens erleiden. Bei Glycose war die Activität hiernach gänzlich zerstört, bei Maltose auf 34,6 Proc., bei Dextrin auf 90,5 Proc. des ursprünglichen Betrages herabgegangen [1]).

C. J. Lintner und G. Düll [2]) berichteten über die *Gewinnung der Isomaltose aus den Producten der Stärke-Umwandlung durch Diastase* [3]). Ein dazu geeignetes Material erhielten Sie zunächst auf die Weise, dafs Sie 250 g Kartoffelstärke, angerührt mit 500 ccm 55° warmer Diastaselösung, letztere mit einem Gehalt von 0,5 g, in 2 Liter 75° warmes Wasser eintrugen, nach der Verflüssigung noch 0,5 g Diastase hinzusetzten und das Gemisch drei Stunden lang bei 67 bis 69° digerirten. Dieses gab dann mit Jod eine dunkel rothbraune Färbung und enthielt neben Dextrin fast nur Isomaltose. Daneben kamen kleine Mengen von Maltose und auch Glycose vor. Ein den Beschreibungen des *„Maltodextrins“* [4]) entsprechender Körper dagegen konnte bei sorgfältig durchgeführten fractionirten Fällungen mit Alkohol nicht beobachtet werden. Zur vorläufigen Trennung der Producte wurde die Lösung zum Syrup eingedampft und mit 80 procentigem, heifsem Alkohol in solchem Mengenverhältnifs behandelt, dafs auf 100 Thle. des letzteren nicht mehr als 10 Thle. Trockensubstanz kamen. Die von dem beim Erkalten ausfallenden Niederschlage abgegossene Lösung wurde, nach Verjagung des Alkohols, einer etwa 20 stündigen Gährung mit möglichst wenig Hefe unterworfen, wobei allerdings aufser Maltose und Glycose immer auch ein Theil der Isomaltose sich zerlegte. Die filtrirte, mit Thierkohle gekochte und wieder zum Syrup eingedickte Lösung wurde darauf mit so viel 85 procentigem, heifsem Alkohol vermischt, dafs auf 100 ccm des letzteren höchstens 5 g Trockensubstanz vorhanden waren, von der beim Erkalten ausgeschiedenen Fällung abgegossen und die Trennung in ähnlicher

---

[1]) Im Original sind nur absolute Zahlen gegeben. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 263 bis 268; vgl. auch Chem. Centr. 1892, I, 886 (Ausz. aus Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 15, 145 bis 146). — [3]) Vgl. JB. f. 1891, 2767. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 1757 f.; f. 1889, 2064; f. 1890, 2362, 2829; f. 1891, 2738, 2765.

Weise mit im Verhältnifs zur Trockensubstanz noch etwas mehr 90procentigem Alkohol wiederholt. Die letzten Spuren von Dextrin konnten schliefslich noch durch vorsichtige Ausfällung mit absolutem Alkohol entfernt werden. Es wurde derart eine Ausbeute von 20 Proc. der Stärke an Isomaltose erzielt. Diese krystallisirte nicht; sie wurde durch absoluten Alkohol nur ausnahmsweise in Flocken, gewöhnlich als Syrup abgeschieden, welcher letztere erst nach längerem Verweilen unter Alkohol fest wurde. Die erstarrte Masse hielt den Alkohol beim Erhitzen aufserordentlich zäh zurück. *Isomaltose* schmeckt süfs; sie zeigt in 10procentiger Lösung $[\alpha]_D = +139$ bis 140^0; ihr Reductionsvermögen in 1procentiger Lösung verhält sich zu dem der Maltose wie 83:100. Durch weitere Einwirkung von Diastase wird sie in *Maltose* übergeführt [1]).

C. J. Lintner [2]) bemerkte ferner, dafs man die *Isomaltose* nicht mit dem *Gallisin* [3]) identificiren dürfe, da das letztere keine einheitliche Verbindung vorstelle.

A. Schiffer [4]) untersuchte *die nicht krystallisirbaren Producte der Einwirkung von Diastase auf Stärke.* Diese bestehen nach Ihm aus *Isomaltose* und *Dextrin*, von welchem letzteren Er die beiden Modificationen des *Achroo-* und des *Erythrodextrins* anführt. *Maltodextrin (Amyloïn)* konnte Er nicht erhalten [5]); Er glaubt, dafs das Maltodextrin von Herzfeld [6]) ein Gemenge von etwa 74 Proc. Isomaltose mit 26 Proc. Dextrin, dasjenige von Brown und Morris [7]) umgekehrt ein solches von 67 Proc. Dextrin mit 33 Proc. Isomaltose sei. Sowohl Achroo- wie auch Erythrodextrin wirkten reducirend [8]), und zwar betrug das Reductionsvermögen des ersteren 12,5 Proc., des letzteren 5,7 Proc. desjenigen der Maltose. Gährungsfähig war dagegen weder das eine, noch das andere. Das Achroodextrin zeigte $[\alpha]_D = +190^0$, das Erythrodextrin $[\alpha]_D = +191{,}25^0$.

---

[1]) Vgl. auch Lintner, diesen JB.: Technische Chemie. — [2]) Chem. Centr. 1892, I, 623 (Ausz. aus Wochenschr. f. Brauerei 9, 245 bis 247). — [3]) Vgl. JB. f. 1891, 2175. — [4]) Chem. Centr. 1892, II, 825 bis 826 (Ausz. aus Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 29, 167 bis 170). — [5]) Vgl. vorvoriges Referat. — [6]) JB. f. 1879, 837. — [7]) JB. f. 1885, 1757. — [8]) Vgl. Scheibler und Mittelmeier, JB. f. 1890, 2150.

C. J. Lintner[1]) bestätigte, dafs aus *Stärke*, nach vorheriger Auflösung durch *Diastase*, unter der Einwirkung der von Cuisinier[2]) in der *Gerste* (wie auch in anderen Pflanzensamen) entdeckten *Glycase Dextrose* gebildet werde[3]). Besonders reich an Glycase schien der *Mais* zu sein.

F. Röhmann[4]) berichtete über die *Verzuckerung von Stärke durch Blutserum*. Dafs letzteres ein *saccharificirendes Ferment* enthält, war durch Untersuchungen von Bial[5]) aufser Zweifel gestellt. Um nun genauer zu untersuchen, ob der dadurch gebildete Zucker wirklich, wie es schien, Traubenzucker sei, digerirte Er 100 g Kartoffelstärke, die mit 5 Liter Wasser verkleistert waren, mit 1 Liter Rinderblutserum, unter Zusatz von 100 ccm einer 10 procentigen alkoholischen Thymollösung, 24 Stunden lang bei 32°. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit konnte in der That *Traubenzucker* abgeschieden werden, und zwar krystallisirte dieser in Form seiner *Chlornatriumverbindung* aus, $4\,C_6H_{12}O_6 . 2\,NaCl . H_2O$, in einer Menge von mehr als einem Drittel der genommenen Stärke. Auch als Phenylglycosazon konnte er nachgewiesen werden. Aufserdem waren entstanden: ein mit Jod sich braun färbendes Dextrin, das *Porphyrodextrin* genannt wird — das „*Erythrodextrin*" ist nach dem Ersteren ein Gemenge von löslicher Stärke mit diesem Porphyrodextrin — und *Achroodextrin*. — Zwischendurch wird vielleicht auch *Maltose* — oder Isomaltose? *(C. L.)* — gebildet; darauf deutete wenigstens der Umstand hin, dafs der nach kürzerer Dauer der Digestion gewonnene Phenylosazonniederschlag weniger Stickstoff enthielt, als dem reinen Phenylglycosazon zukommt; Phenylhydrazinverbindungen der Dextrine scheinen sich aber unter den gewählten Versuchsbedingungen, wenigstens in irgend erheblicher Menge, kaum auszuscheiden[6]).

---

[1]) Chem. Centr. 1892, I, 740 (Ausz. aus Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 15, 123 bis 124). — [2]) JB. f. 1886, 1782, 2143 f. — [3]) Vgl. Geduld, Wochenschr. f. Brauerei 8 (f. 1891). — [4]) Ber. 1892, 3654 bis 3657. — [5]) Dieser JB., S. 2369; vgl. auch Röhmann, daselbst, S. 2363. — [6]) Vgl. Scheibler und Mittelmeier, JB. f. 1890, 2150.

A. v. Asbóth[1]) untersuchte die *Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Stärke* [2]). Indem Er 150 g Kartoffelstärke mit 500 g Wasser verkleisterte und die heifse Masse mit 750 g durch Ammoniak schwach alkalisch gemachtem Wasserstoffsuperoxyd versetzte, erhielt Er neben unangegriffen zurückbleibender *Stärkecellulose* eine Lösung, aus der nach dem Concentriren durch Eingiefsen in Alkohol zunächst viel *Amylodextrin (lösliche Stärke)*, $C_6H_{10}O_5 . H_2O$, danach eine *Verbindung* $C_{24}H_{42}O_{20} . 4H_2O$ abgeschieden wurde; aus der hiervon abgegossenen alkoholischen Flüssigkeit wurden durch Barytwasser geringe Mengen eines *Oxydationsproductes*, $C_5H_8O_4$, gefällt; im Filtrat dieser Barytverbindung war schliefslich noch etwas *Glycose* nachzuweisen. — Die *Verbindung* $C_{24}H_{42}O_{20} . 4H_2O$ stellte nach dem Trocknen eine weifse, staubige Masse vor, deren wässerige Lösung durch Jod violettroth wurde; sie reducirte Fehling'sche Lösung erst nach dem Kochen mit Salzsäure, Silberlösung direct; sie zeigte $[\alpha]_D = +170^0$. Das aus der *Barytverbindung* abgeschiedene *Oxydationsproduct* — auffallender Weise möchte übrigens der Genannte auch die vorerwähnte Verbindung als durch Oxydation entstanden betrachten — bildete ein weifses Pulver, $C_5H_8O_4 . H_2O$. Es gab mit Jod keine Färbung, reducirte Fehling'sche Lösung erst nach dem Kochen mit Salzsäure, während es in Silberlösung sofort einen Metallspiegel erzeugte. Es lieferte eine *Natriumverbindung* $C_5H_7O_4Na$.

P. Petit[3]) untersuchte die Zusammensetzung von verschiedenen *Dextrinen*, die Er durch ein, zwei, drei und vier Stunden langes Erhitzen von 100 Thln. Stärke mit 30 Thln. Wasser und 0,2, 0,3, 0,5, 0,8 und 2,0 Thln. Salpetersäure auf zwischen 100 und 140° variirende Temperaturen dargestellt hatte. Er fand dabei einen unvergährbaren, aber die Fehling'sche Lösung reducirenden Bestandtheil auf, welcher ein *Oxydationsproduct* der Stärke zu sein schien.

---

[1]) Chemikerzeit. **16**, 1517 bis 1518, 1560 bis 1561. — [2]) Vgl. Wurster, JB. f. 1889, 2063. (Dem Verfasser ist diese Arbeit offenbar unbekannt geblieben.) — [3]) Compt. rend. **114**, 76 bis 78.

Derselbe[1]) erwärmte zur Darstellung eines solchen *Oxydationsproductes aus Stärke*[2]) 100 Thle. der letzteren, 20 Proc. Wasser enthaltend, mit 125 Thln. Salpetersäure mehrere Tage lang auf 40°. Er erzielte dabei eine in Wasser und in kaltem Alkohol lösliche, amorphe *Säure* $C_6H_8O_6$, welche sich aber leicht in die in kaltem Alkohol unlösliche *Anhydridsäure* $C_6H_6O_5$ umwandelte. Letztere, die wohl auch in dem ursprünglichen Oxydationsproducte schon vorhanden war, zeigte $[\alpha]_J = +153^{\circ}$ und ein Reductionsvermögen, welches etwa ein Viertel so grofs wie das der Glycose war; beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren nahm sie wieder letzteres auf. Von beiden Säuren wurden auch die *Salze* nur amorph erhalten. Sie lieferten die *Phenylhydrazone* $C_5H_8O_5(N_2HC_6H_5)$ und $C_5H_6O_4(N_2HC_6H_5)$, von denen das letztere sich aus kochendem Wasser in undeutlichen Nädelchen abschied, die schon gegen 100° schmolzen.

G. Rouvier[3]) stellte Untersuchungen über die *Bindung des Jods durch Stärke* an. Er fand, dafs, wenn man in eine Stärkelösung, der zur Ausfällung der Jodstärke Salmiak hinzugefügt ist, Jodlösung bis zu dem Punkte hat fliefsen lassen, wo im Filtrate die Stärke eben verschwunden ist, weiter hinzugesetztes Jod zunächst noch nicht in diesem erscheint; erst nach beträchtlich gröfserem Zusatze zeigt es sich darin. Die zuerst entstandene *(halogenärmere) Jodstärke* mufs danach noch mehr Jod unter Bildung einer *halogenreicheren Jodstärke* aufzunehmen fähig sein. Jodwasserstoff erwies sich für das Zustandekommen der Jodstärke nicht erforderlich[4]). Die halogenärmere Jodstärke war zusammengesetzt $(C_6H_{10}O_5)_8J$; sie enthielt also auf 1 Atom Jod gerade doppelt so viel Amylum wie die von Mylius[4]) untersuchte Jodstärke, nach Abzug des Jodwasserstoffs.

S. Fränkel[5]) fand bei Studien über das *Glycogen* bestätigt, dafs von diesem durch Ausziehen der Leber mit kaltem Wasser höchstens Spuren zu gewinnen sind. Das rührt nach Seinen

---

[1]) Compt. rend. 114, 1375 bis 1377. — [2]) Man vermifst jeglichen Hinweis auf die frühere Arbeit. — [3]) Compt. rend. 114, 128 bis 129, 749 bis 750, 1366 bis 1367. — [4]) Siehe JB. f. 1891, 2180. — [5]) Arch. f. d. ges. Physiol. 52, 125 bis 136.

Untersuchungen aber nicht, wie Nasse[1]) meinte, daher, dafs das gelöste Glycogen sofort verzuckert wird, sondern entsprechend einer schon von Langley[2]) geäufserten Vermuthung, nach welcher es in einer unlöslichen Form vorhanden ist: und zwar mufs man es in der Leber, und wohl auch in den Muskeln, in Gestalt einer *Eiweifsverbindung* annehmen. Diese wird in der Kälte nicht durch Alkalien, alkalische Erden oder Alkalicarbonate, wohl aber durch Zink- und Quecksilbersalze, durch anorganische Säuren, namentlich auch Metaphosphorsäure, ferner durch Oxalsäure, Milchsäure und Trichloressigsäure zerlegt. Dafs die letztere ein gutes Fällungsmittel für Eiweifskörper ist, haben Raabe[3]) und Obermayer[4]) gezeigt. — In der That bietet denn auch eine 2- bis 4procentige Lösung von *Trichloressigsäure* ein vortreffliches Mittel dar, das Glycogen aus Leber oder Muskeln in der Kälte auszuziehen. Für 100 g Organ sind im Allgemeinen 250 ccm dieser Lösung genügend; aus dem filtrirten Auszuge wird das Glycogen durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol in sehr reinem Zustande niedergeschlagen. Derart aus Kaninchen- oder Hundeleber dargestelltes Glycogen zeigte, bei 110° getrocknet, die auch von Külz und Bornträger[5]) gefundene Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_6 . H_2O$. Es gab mit Jod Rothfärbung, während Muskelglycogen sich damit violett färbte. Für $[\alpha]_D$ wurde $+198,9^0$ beobachtet, in naher Uebereinstimmung mit Cramer[6]) (der 195,0 bis 205,1° angiebt).

W. Bräutigam[7]) machte eine Mittheilung über die Bildung von *Dextran*[8]) in *Digitalis-Infus.* Als Ursache der Erscheinung erkannte Er einen Spaltpilz, *Mikrococcus gelatinogenes.* Aufser Dextran enthielt der gallertig gewordene Aufgufs noch Glycose und Fructose.

Fr. Hessenland[9]) untersuchte das *Hefengummi*[10]). Er

---

[1]) Vgl. JB. f. 1890, 2265 f. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 34 (1882), 20. — [3]) JB. f. 1881, 1227. — [4]) JB. f. 1889, 2557. — [5]) JB. f. 1881, 1040. — [6]) JB. f. 1888, 2404 f., 2586. — [7]) Chem. Centr. 1892, II, 648 (Ausz. aus Pharm. Centralhalle 33, 534 bis 538). — [8]) Vgl. Däumichen, JB. f. 1890, 2149; Wegner, daselbst, S. 2150. — [9]) Chem. Centr. 1892, II, 572 bis 573 (Ausz. aus Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Ind. 1892, 671 bis 684). — [10]) Vgl. Wegner, a. oben a. O.

gewann es durch Auskochen der Hefe mit Kalkwasser. Aus der gelösten Kalkverbindung, durch Abscheidung des Kalks als Oxalat, in Freiheit gesetzt, durch Alkohol gefällt und mit demselben gewaschen, bildete es eine compacte, weiſse Masse. Es war sowohl aus Ober- wie aus Unterhefe in einer Menge von etwa 6,5 Proc. zu erhalten. Die Zusammensetzung war $(C_6H_{10}O_5)_n$. Mit Fehling-scher Lösung gab es einen blauen Niederschlag der *Kupferverbindung* $(C_6H_{10}O_5)_2 . Cu(OH)_2$; es lieferte ein *Trinitrat*, $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, und ein *Triacetat*, $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Für das Drehungsvermögen wurde gefunden beim Gummi aus Oberhefe $[\alpha]_D = +98{,}2^0$, bei demjenigen aus Unterhefe $[\alpha]_D = +99{,}5^0$; Wegner [s. Note [10]) a. v. S.] giebt für Sein „Dextran" aus Hefe den Werth 285,7 an; sollte es sich hierbei etwa nicht um Kreisgrade, sondern um Quarzkeil-Scalentheile handeln, so würden beide Beobachtungen gut mit einander stimmen. Das Hefengummi ist aber nicht als Dextran zu betrachten; denn es wurde bei der Verzuckerung in *Mannose* umgewandelt und lieferte mit Salpetersäure neben wenig eigentlicher *Zuckersäure* hauptsächlich *Mannozuckersäure* [1]), die als Calciumsalz isolirt wurde; dasselbe ist also ein *Mannan*. — Durch die Furfurolreaction war in der Hefe ferner ein *Pentosan*gehalt von etwa 2,6 Proc. nachweisbar.

E. O. v. Lippmann [2]) hatte Gelegenheit, eine neue Probe des von Ihm im Jahre 1881 [3]) beschriebenen *Lävulans*, die sich aus den Nachproducten einer Rübenzuckerfabrik abgesetzt hatte, namentlich daraufhin untersuchen zu lassen, ob mit Salpetersäure wirklich Schleimsäure daraus gebildet werde. Versuche, die O. Hahn dieserhalb anstellte, zeigten, daſs die damalige Angabe irrthümlich war: es entstanden nur andere organische Säuren, besonders Oxalsäure. Im Uebrigen hatte das Lävulan die früher beobachteten Eigenschaften.

Aus von F. Ullik [4]) gelieferten Beiträgen „zur Kenntniſs

[1]) Vgl. JB. f. 1891, 2160. — Es heiſst von der Mannozuckersäure, sie sei identisch mit Kiliani's Metazuckersäure (JB. f. 1890, 2130) aus Arabosecarbonsäure. Sie ist aber doch wohl der optische Gegenkörper dazu. — [2]) Ber. 1892, 3216. — [3]) JB. f. 1881, 983. — [4]) Chem. Centr. 1892, I, 432 bis 433 (Ausz. aus Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 15, 15 bis 17, 28 bis 31, 39 bis 41).

der *Kohlenhydrate*", worin hauptsächlich die Beziehungen der *amorphen Polysaccharide* zu einander behandelt werden, sei hier das Folgende mitgetheilt: Lösungen von *Cellulose*, *Stärke*, *Maltose* und *Dextrose* in concentrirter Schwefelsäure zeigten sämmtlich die gleiche Drehung. Das Drehungsvermögen der *Pectinsäuren*, der mit Säuren dargestellten *Dextrine* und der *Maltose* wurde durch Alkali nicht, dasjenige der löslichen *Stärke*[1]), der mit Diastase erzeugten *Dextrine* und der *Dextrose* hingegen dadurch stark beeinflufst. — Die *Salze der Pectinsäuren* diffundirten leicht durch Membranen. — Eine Sorte von *Gummi arabicum* gab bei der Hydrolyse Arabose, Galactose, Glycose und Mannose.

R. W. Bauer[2]) erhielt aus *Birnenpectin* durch Kochen mit 2procentiger Schwefelsäure ein theils krystallinisches, theils gummiartiges, rechtsdrehendes Product und hieraus ein orangerothes, mikroskopische Nadeln bildendes Phenylosazon, das gegen 195° schmolz und, in Eisessig gelöst, schwache Rechtsdrehung zeigte. Er hält dieses für *Phenylgalactosazon*[3]) und nimmt sonach im Birnenpectin eine *Galactin*gruppe an[4]).

E. Schulze[5]) hat über *β-Galactan* und *Paragalactan* weitere Forschungen angestellt[6]), bei denen Er zum Theil durch E. Winterstein unterstützt wurde[7]). Das *β-Galactan* wird aus seinen Lösungen durch Natriumsulfat oder -phosphat, Ammonium- oder Magnesiumsulfat nicht niedergeschlagen, wodurch es sich von den meisten colloïdalen Kohlenhydraten unterscheidet[8]). Andererseits gelang es aber auch nicht, es in krystallisirter Form zu gewinnen. Bei der Hydrolyse lieferte es ein Glycosengemenge, welches — wie aus der Schleimsäurequantität zu schliefsen ist, die bei der Oxydation des *β*-Galactans resultirt — zur Hälfte aus *Galactose* bestand; neben dieser wurde noch *Fruchtzucker* gebildet, dessen

---

[1]) Vgl. Thomsen, JB. f. 1880, 217. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 41, 477. — [3]) Dieses ist indessen nach Fischer (Anmerkung zu der im JB. f. 1890, 2116 ff. besprochenen Abhandlung) in 1procentiger Eisessiglösung inactiv. — [4]) Ueber Pflaumenpectin vgl. JB. f. 1891, 2180. — [5]) Landw. Vers.-Stat. 41, 207 bis 229. — [6]) Vgl. JB. f. 1891, 2219. — [7]) Die das *β-Galactan* betreffenden Versuche sind für sich auch beschrieben Ber. 1892, 2213 bis 2218. — [8]) Vgl. Pohl, JB. f. 1889, 2097.

Nachweis nach derselben Methode geschah, die auch bei den Spaltungsproducten der Stachyose [1]) befolgt war. Traubenzucker war nicht aufzufinden. Wegen der starken Rechtsdrehung, die das Glycosengemenge zeigte, mufs aber darin noch ein dritter, rechtsdrehender Zucker vorhanden sein. Ueber dessen Art kann indessen etwas Positives noch nicht gesagt werden; denn die Prüfung auf Mannose war ebenso erfolglos wie die auf Pentosen. Für die Zusammensetzung des Kohlenhydrats — wofür jetzt die passendere Bezeichnung *Lupeose* vorgeschlagen wird — ergab sich auf Grund neuer Analysen eines bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Präparates als einfachster, mit der hydrolytischen Spaltung im Einklang stehender Ausdruck die Formel $C_{24}H_{44}O_{22} = C_{24}H_{42}O_{21} . H_2O$. Eine derartig getrocknete Probe ergab $[\alpha]_D = +138°$. Die Menge der Lupeose in den entschälten Lupinensamen wurde zu 13,8 Proc. der Trockensubstanz ermittelt. — Das *Paragalactan* (oder die *paragalactanhaltige Zellmasse* der Lupine) ergab bei der Hydrolyse neben *Galactose* noch *Arabose*, die allerdings nicht rein abgeschieden werden konnte. Das Paragalactan mufs daher entweder „*Paraaraban*" beigemengt enthalten oder ein „*Paragalactoaraban*" vorstellen. Gegen verdünnte Säuren ist es sehr wenig widerstandsfähig; schon beim Erhitzen mit 1 procentiger Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure ging es in Lösung.

E. E. Ewell [2]) beschäftigte sich mit den *Kohlenhydraten des Kaffees*. Aus dem in Wasser unlöslichen Theil desselben konnte Er mittelst 5 procentiger Natronlauge ein *Gummi* ausziehen, das mit Salpetersäure Schleimsäure, mit Salzsäure Furfurol lieferte, also ein *Galactopentosan* vorstellte [3]). Durch Extraction des Kaffees mit verdünntem Weingeist und weitere geeignete Behandlung der Lösung liefs sich ferner krystallisirter *Rohrzucker* gewinnen. Die Menge des letzteren im Kaffee wurde zu etwa 6 Proc. bestimmt.

---

[1]) Vgl. v. Planta und Schulze, JB. f. 1891, 2177; dieser JB., S. 2155. — [2]) Am. Chem. J. 14, 473 bis 476. — [3]) Vgl. voriges Referat; sowie v. Lippmann, JB. f. 1890, 2195; Lintner und Düll, JB. f. 1891, 2213.

C. Schulze und B. Tollens[1]) haben das *Pentosan*, oder Pentosangemenge, *aus Biertrebern*, über welches Stone und der Letztere schon früher berichtet hatten[2]), zum Gegenstand einer nochmaligen Untersuchung gemacht. Durch Extraction von 1 kg Biertrebern, die zur Entfernung von Eiweifsstoffen, Salzen und anderen Substanzen zuerst mit 2 procentigem Ammoniak und Wasser ausgewaschen waren, mit 6 kg 5 procentiger Natronlauge gewannen Sie 70 g *Gummi*, welches $[\alpha]_D = -70,1^0$ zeigte und bei der Hydrolyse neben wenig *Arabose* hauptsächlich *Xylose* lieferte. — Bei einem anderen Versuche kochten Sie die wie oben mit Ammoniak gereinigten Biertreber direct mit 4 procentiger Schwefelsäure und erhielten auch dann viel *Xylose* und wenig *Arabose*. Der nach dem Abpressen der sauren Lösung bleibende Rückstand gab an 5 procentige Natronlauge noch *weiteres Xylan* und aufserdem einen wohl als *Cellulosegummi*[3]) aufzufassenden Körper ab, bei dessen Oxydation Zuckersäure gebildet wurde. Der Rückstand von der Digestion mit Natronlauge löste sich in Kupferoxyd-Ammoniak fast gänzlich auf; er war also, wenigstens der Hauptsache nach, aus eigentlicher *Cellulose* zusammengesetzt. — Zur Prüfung ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Säuren wurden Arabose und Xylose mit gleichen Mengen Schwefelsäure, deren Concentration von 4 Proc. allmählich bis zu 10 Proc. gesteigert wurde, 32 Stunden lang im Wasserbade erhitzt; von der Arabose waren danach 84,5, von der Xylose 73,8 Proc. unangegriffen geglieben.

Dieselben[4]) konnten aus *Quittenschleim*, dessen *Pentosan*natur bereits Gans und Tollens[5]) erkannt hatten, durch Hydrolyse krystallisirte *Xylose* gewinnen, freilich nicht mehr als 0,1 g aus 8 bis 9 g des Schleims. Dafs daneben vielleicht, wie Bauer[6]) behauptet, etwas Dextrose entsteht, wollen Sie nicht bestreiten. — Auch aus *Luffa*, woraus Allen und Tollens[7]) ein Pentosan mit annähernd der specifischen Drehung des Holzgummis erhalten

---

[1]) Ann. Chem. 271, 55 bis 59. — [2]) JB. f. 1888, 2310. — [3]) JB. f. 1891, 2180. — [4]) Ann. Chem. 271, 60 bis 61. — [5]) JB. f. 1888, 2364. — [6]) JB. f. 1891, 2180. — [7]) JB. f. 1890, 2137.

hatten, gelang es Ihnen, und zwar durch directe Hydrolyse, *Xylose* in Krystallen darzustellen, in einer Menge von etwa 1 Proc. des Ausgangsmaterials [1]).

C. Councler [2]) fand bei Versuchen über die *Verzuckerung von Holzgummi*, die Er gemeinschaftlich mit Bader anstellte, dafs bei Anwendung von verdünnter Salzsäure, anstatt Schwefelsäure, der *Holzzucker* in sehr guter Ausbeute und frei von dextrinartigen Nebenproducten zu gewinnen sei. Auf 10 g lufttrockenes Holzgummi nimmt man zweckmäfsig 500 ccm Wasser und 50 ccm Salzsäure (1,19) und erhitzt die Flüssigkeit zwei Stunden lang auf dem Wasserbade. Die Salzsäure wird dann mit kohlensaurem Blei fortgenommen, wobei der in Lösung gebliebene Rest des Chlorbleies vermöge seiner Unlöslichkeit in starkem Alkohol leicht von der Xylose abgetrennt werden kann. Die Ausbeute an letzterer erreicht bis über 60 Proc. des verwendeten Gummis. Von diesem sind aber 10 Thle. aus 100 Thln. Buchenholz zu erhalten. Man kann auch direct aus dem Holz, nachdem man es mit verdünntem Ammoniak und Wasser extrahirt hat, durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Holzzucker darstellen, doch läfst sich alsdann die Entstehung dextrinartiger Nebenproducte kaum vermeiden.

E. Winterstein [3]) lieferte eine Arbeit über die *Muttersubstanzen des Holzgummis*. Dafs letzteres im Holz nicht in der Form vorhanden sein kann, in der es aus dem alkalischen Auszuge abgeschieden wird — weil es sich sonst durch Wasser extrahiren lassen müfste — hatte schon Lange [4]) betont [5]). Winterstein fand, dafs die gummigebende Substanz im *Buchenholz* in wenigstens zwei Modificationen vorkommt: einer, die durch Kochen mit verdünnter ($1^1/_4$ procentiger) Schwefelsäure hydrolysirt oder durch das F. Schulze'sche Gemisch [6]) zerstört wird, und einer

---

[1]) Das in dieser und der vorhergehenden Arbeit Behandelte findet sich zusammen mit Beobachtungen über *Polarisationserscheinungen bei Zuckerarten* (dieser JB., S. 485), sowie der Beschreibung eines Vacuum-Verdampfapparates (vgl. diesen JB.: Analytische Chemie) nochmals niedergelegt in sieben Aufsätzen in den Landw. Vers.-Stat. 40, 367 bis 389. — [2]) Chemikerzeit. 16, 1719 bis 1720. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 381 bis 390. — [4]) In der ersten der im JB. f. 1889, 2099 besprochenen Abhandlungen. — [5]) Vgl. Schulze, diesen JB., S. 2138 f. — [6]) Chlors. Kalium mit Salpetersäure.

anderen, die durch diese Reagentien nicht (oder doch weniger) angreifbar ist. Erstere würde den *Hemicellulosen* [1]), letztere den eigentlichen *Cellulosen* zuzurechnen sein. Die cellulosenartige Modification wurde durch 5-, ja auch 10 procentige Natronlauge nur langsam ausgezogen. Sie ist auch in den *Lupinenschalen* enthalten [2]).

Derselbe [3]) stellte Versuche an über das *Verhalten der Cellulose gegen verdünnte Säuren und Alkalien.* Die dazu benutzte Cellulose war aus *Buchen-* und *Tannenholz*, *Lupinenschalen*, *Kaffee* und anderem Material unter Anwendung des F. Schulze'schen Gemisches [4]) dargestellt worden. Proben von im Durchschnitt etwa 2 g erlitten bei einstündigem Kochen mit 200 ccm $1^1/_4$ procentiger Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von nur 0,90 bis 2,95 Proc., bei ebenso langem Kochen mit 5 procentiger Schwefelsäure einen solchen von 4,3 bis 8,4 Proc. Die in der schwefelsauren Lösung nach vollendeter Verzuckerung vorhandene Glycose — neben Traubenzucker bei der Kaffeecellulose *Mannose*, bei der Lupinenschalencellulose etwas *Xylose* [4]) — betrug 55 bis 87 Proc. des Gewichtsverlustes [5]). An 5 procentige Natronlauge gaben die Proben bei viertägiger Maceration mit 100 ccm derselben 3,95 bis 17,4 Proc., an 10 procentige Natronlauge dagegen 31,0 bis 45,05 Proc. ihres Gewichtes ab [6]).

E. R. Flint und B. Tollens [7]) haben die *Oxycellulose* [8]), über welche in dem Berichtsjahre schon eine Mittheilung von Lindsey und dem Letztgenannten vorliegt [9]), nochmals dargestellt und analysirt. Sie geben ihr jetzt die etwas sauerstoffreichere Formel $C_{36}H_{60}O_{33}$. Die Lösung der Oxycellulose in concentrirter Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt, gab beim Kochen einen süfsen, reducirenden Syrup, aus dem jedoch Dextrose nicht abgeschieden werden konnte. Die Oxycellulose selbst reducirte Fehling'sche

---

[1]) Vgl. Schulze, diesen JB., S. 2138 f. — [2]) Vgl. Schulze, JB. f. 1891, 2208. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 391 bis 400. — [4]) Vgl. voriges Referat. — [5]) Im Originale sind die betreffenden Zahlen in Procenten der angewandten Cellulose ausgedrückt. — [6]) Vgl. dazu Hoffmeister, JB. f. 1888, 2326. — [7]) Ann. Chem. 272, 288 bis 289. — [8]) Vgl. Crofs und Bevan, JB. f. 1891, 2181. — [9]) Siehe S. 2149.

Lösung beim Kochen ebenfalls; mit fuchsinschwefliger Säure färbte sie sich violett. Sie enthielt kein Methoxyl.

Auch von C. F. Crofs und E. J. Bevan[1]) liegt wieder eine Mittheilung über *Cellulose* vor[2]). Das durch Schütteln einer Lösung von Hydrocellulose in Natronlauge mit Benzoylchlorid gewonnene Derivat[3]) — es ist jetzt nur von *einem* die Rede — erwies sich als *Cellulosedibenzoat*, $C_6H_8O_5(C_7H_5O)_2$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat gab es ein Product, das ein *Triacetomonobenzoat* zu sein schien. Durch directe Behandlung der Cellulose mit Natronlauge und Benzoylchlorid wurde ein *Monobenzoat* erhalten[4]). — In der Kalischmelze lieferte die Cellulose 10 bis 20 Proc. *Essigsäure*. Dieselbe Säure bildet sich auch, als Begleiter des Furfurols, beim Kochen von *Pentosan-Cellulose* mit verdünnter Schwefelsäure[5]). — Die *Lignocellulose* der *Jutefaser*[5]) wird jetzt definirt als ein Aggregat von 1. 75 bis 80 Proc. gewöhnlicher *Dextroso-(α-)Cellulose*; 2. *Pentosan-(β-)Cellulose* (Furfurol und Essigsäure liefernd); 3. einem *Oxychinon-complex*, der den Benzolkern drei Mal enthalte.

b) Glycoside.

E. O. v. Lippmann[6]) hat das *Vorkommen von Coniferin*, dessen Gegenwart in den Spargeln Er schon früher beobachtet hatte[7]), auch in der *Schwarzwurzel (Scorzonera hispanica)* entdeckt. Daneben ist auch hier etwas *Vanillin* vorhanden.

C. Mohrberg[8]) veröffentlichte eine chemische und pharmakologische Untersuchung über das *Cephalanthin*, aus der Rinde der nordamerikanischen Rubiacee *Cephalanthus occidentalis*[9]). Er gewann es der Hauptsache nach aus der Kalkwasserabkochung der Droge, indem Er sie concentrirte und mit Salzsäure ausfällte,

---

[1]) Chem. News 65, 77 bis 78. — [2]) Vgl. JB. f. 1891, 2181. — [3]) JB. f. 1890, 2153. — [4]) Analysenzahlen sind kaum gegeben, obgleich der Raum der Abhandlung dafür wohl ausgereicht hätte. (*C. L.*) — [5]) Vgl. JB. f. 1889, 2106. — [6]) Ber. 1892, 3220 bis 3221. — [7]) JB. f. 1885, 1802. — [8]) Arbeiten d. pharmakol. Inst. Dorpat 8, 20 bis 50. — [9]) Vgl. Claasen, JB. f. 1889, 2103; auch Pharm. Rundschau 9 (1891), 82; ferner Hattan, Am. J. Pharm. 46 (1878?), 310.

den Niederschlag mit Alkohol aufnahm und die Lösung dann in Wasser gofs, wobei sich das Cephalanthin in weifsen, amorphen Flocken ausschied. Es schmeckte sehr bitter, schmolz bei 179 bis 181° (corr.) und zeigte in Alkohol $[\alpha]_D = +20°$. Zusammengesetzt war es $C_{22}H_{34}O_6$. In Alkalicarbonat löste es sich unter Entwickelung von Kohlensäure auf. Durch essigsaures Blei wurde es gefällt, dem Niederschlag aber schon durch Kochen mit Alkohol wieder entzogen. Mit 3 procentiger wässerig-alkoholischer Schwefelsäure spaltete es sich, vollständig aber nur bei vierstündigem Erhitzen auf 120°, nach der Gleichung $C_{22}H_{34}O_6 + 3H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{28}O_3$, in eine *Glycose* (vielleicht Galactose?) und eine als *Cephalantheïn* bezeichnete Säure. Letztere krystallisirte aus der erkalteten Reactionsflüssigkeit entweder direct, oder nach Zusatz von Wasser und Verjagen des Alkohols, in weifsen, mikroskopischen Würfeln aus, die fast geschmacklos und leicht schmelzbar waren. Das Cephalanthin wirkte giftig, indem es, wahrscheinlich durch Reiz auf die Leber, Zerstörung der rothen Blutkörperchen verursachte. — Aus der wässerigen Abkochung der Rinde wurde noch, nachdem mittelst neutralen essigsauren Bleies Gerbsäure und etwas Cephalanthin daraus abgeschieden waren, durch Fällung mit basisch-essigsaurem Blei und Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff eine geringe Menge des schon von Hattan [siehe Note [9]) a. v. S.] aufgefundenen *Cephalanthus-Saponins* gewonnen [1]).

H. Kiliani [2]) empfahl zur *Darstellung von Digitogenin* ($C_{15}H_{24}O_3$) [3]) — nach Versuchen, die Er in Gemeinschaft mit Sanda angestellt hat —, 1 Thl. *Digitonin* ($C_{27}H_{46}O_{14} . 5H_2O$) [4]) mit 8 Thln. 93 procentigen Alkohols und 2 Thln. Salzsäure vom spec. Gewichte 1,19 anderthalb Stunden lang auf dem Wasserbade zu erhitzen; läfst man dann sehr langsam erkalten, so erfüllt sich die Flüssigkeit allmählich mit Krystallwarzen des Digitogenins. Aus dem Filtrate kann nach Neutralisation mit kohlensaurem Calcium und Ersatz des meisten Alkohols durch

---

1) Vgl. über Saponine JB. f. 1891, 2187. — 2) Arch. Pharm. [3] 30, 261 bis 262. — 3) JB. f. 1890, 2155 f.; f. 1891, 2184. — 4) JB. f. 1891, 2186.

Wasser noch weiteres Digitogenin mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Dieser Antheil mufs indessen zur Befreiung von begleitendem *Digitoresin*[1]) aus Alkohol umkrystallisirt werden. — Das harzige Digitoresin scheint ein intermediäres Spaltungsproduct des Digitonins vorzustellen; bei nochmaliger Behandlung mit alkoholischer Salzsäure gab es der Hauptsache nach *Digitogenin* und *Galactose.* Der Traubenzucker wird also aus dem Digitonin — ebenso wie beim Digitalin[2]) — zuerst abgetrennt[3]).

Derselbe[4]) hat eine (nicht näher beschriebene) Methode zur Reindarstellung des *Digitalins* von Schmiedeberg[5]) ausgearbeitet, nach welcher dieses in der Böhringer'schen Fabrik zu Waldhof hergestellt wird, um unter der Bezeichnung „*Digitalinum verum*" zu arzneilicher Anwendung zu gelangen. Es bildet ein amorphes, weifses Pulver, das in Wasser zunächst aufquillt und mit etwa 1000 Thln. desselben eine beim Schütteln schäumende Lösung giebt. Von heifsem Alkohol wird es in der Wärme reichlich aufgenommen und scheidet sich danach beim Erkalten oder auf Zusatz von Aether in structurlosen Körnern wieder aus. Es schmeckt nur schwach bitter; in concentrirter Salzsäure löst es sich goldgelb auf, in Schwefelsäure ebenso, doch wandelt sich hier die Farbe bald in eine blutrothe um, während ein minimaler Zusatz von Salpetersäure einen Purpurton hervorruft. Das Digitalin schmilzt unter Gelbfärbung bei 210 bis 217°. Seine Zusammensetzung wird in der vorliegenden Abhandlung zu $C_{29}H_{46}O_{12}$ angenommen. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, gab es gut krystallisirendes *Digitalinanhydrid.* Bei halbstündigem Erhitzen mit 8 Thln. 50 procentigen Alkohols und 2 Thln. Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 spaltete das Digitalin sich in *Digitaligenin*, eine als *Digitalose* bezeichnete Glycosenart, sowie *Traubenzucker*: $C_{29}H_{46}O_{12} + H_2O = C_{16}H_{22}O_2 + C_7H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$ [6]). Das *Digitaligenin* schied sich aus der erkaltenden Flüssigkeit zum

---

1) Schmiedeberg, JB. f. 1875, 840. — 2) Folgendes Referat. — 3) Vgl. diesen JB., S. 2458. — 4) Arch. Pharm. [3] 30, 250 bis 261. — 5) JB. f. 1875, 840. — 6) In einer 1898 erschienenen Arbeit ändert Kiliani die Formeln für *Digitalin* und *Digitaligenin* in $C_{35}H_{56}O_{14}$ ($C_{36}H_{58}O_{14}$?) und $C_{22}H_{30}O_3$ ($C_{23}H_{32}O_3$?) um.

gröfsten Theil in Nadelwarzen aus; der Rest wurde aus dem mit dem gleichen Volumen Wasser versetzten Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete es weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 210 bis 212°. Die mit Aether erschöpfte, zuckerhaltige Lösung wurde nach Beseitigung von etwas harzigem Nebenproduct mittelst Chloroforms, sowie Abscheidung der Salzsäure mit Silberoxyd, zum Syrup eingedampft, aus dem aber keine Krystallisation erzielt werden konnte. Derselbe wurde deshalb der Oxydation mit Brom unterworfen. In der von überschüssigem letzteren und erzeugtem Bromwasserstoff befreiten Reactionsflüssigkeit schofs nach dem Concentriren eine Krystallisation des *Lactons der Digitalonsäure* an, aus dessen Mutterlauge dann noch *d-Glyconsäure* als *Baryumsalz* abgeschieden wurde [1]). Das Digitalolacton, $C_7H_{12}O_5$, wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in Säulen erhalten [1]), die bei 138 bis 139° schmolzen. Aus demselben wurde noch *digitalonsaures Silber*, $C_7H_{13}O_6Ag$, hergestellt, das in mikroskopischen Nadeln ausfiel. — Nach Versuchen von Boehm zeigte das *Digitalin* die bekannte Digitaliswirkung auf das Herz, ohne etwa Entzündung zu erregen. Das *Digitonin* dagegen machte Entzündung und einmal auch Starrkrampf. *Digitalinanhydrid* und *Digitaligenin* waren ohne Wirkung. Bei der Anwendung von Digitalin am Menschen beobachtete Mottes die besten Erfolge mit zwei- bis dreistündlichen Gaben von $^1/_4$ mg. — Was das *Digitaleïn* von Schmiedeberg (s. vor. S.) anbetrifft, so lag in demselben nach Kiliani jedenfalls kein reines Glycosid vor.

H. Paschkis [2]) bezeichnete als *Ukambin* ein Glycosid, das Er in einem aus der Landschaft Ukamba in Britisch-Ostafrika stammenden Pfeilgift aufgefunden hat, und das jedenfalls zu dem Strophanthin [3]) in naher Beziehung steht. Es bildete Nadeln oder fast quadratische Blättchen des triklinen Systems, die sich in Wasser leicht, in Alkohol weniger, in Aether und Chloroform nicht auflösten und bei 179° schmolzen. Es war stickstofffrei

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2458. — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 589 bis 590; Chem. Centr. 1892, I, 674 bis 675 (Ausz. aus Centr. f. d. med. Wiss. 30, 162 bis 164, 193 bis 196). — [3]) JB. f. 1888, 2365, 2380, 2451, 2452; vgl. auch daselbst, S. 2378 und JB. f. 1889, 2104 (Uabaïn), sowie diesen JB., S. 2161.

und enthielt 53,43 Proc. Kohlenstoff nebst 7,94 Proc. Wasserstoff. In 1 procentiger Lösung bei 23,5° zeigte es $[\alpha]_D = -30°$. Durch ammoniakalisches Bleiacetat, sowie durch Gerbsäure wurde das Ukambin gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure gab es eine gelbliche Lösung, die durch gelindes Erwärmen gelbroth wurde. Bei längerem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure lieferte es neben einer vergährbaren *Glycose* ein als gelber Niederschlag sich ausscheidendes *Spaltungsproduct*, das in Alkohol löslich war, von Alkali aber nur theilweise aufgenommen wurde.

G. Carrara [1]) machte eine Mittheilung über die *Condurangine*, im Anschlufs an Seine Arbeit über die Bestandtheile der Condurango-Rinde [2]). Er hatte dort nur ein Glycosid beschrieben, offenbar das *„wasserlösliche“ Condurangin* von Vulpius [3]) in noch unreinem Zustande. Jetzt hat Er neben diesem in reinerer Beschaffenheit gewonnenen Glycoside auch das in Wasser *„unlösliche“*, aber *„ätherlösliche“ Condurangin* erhalten. Beide waren amorph. Das in Wasser lösliche Condurangin zeigte den Schmelzpunkt 134° und eine der Formel $C_{18}H_{28}O_7$ entsprechende Zusammensetzung. Das unlösliche Condurangin schmolz bei 60 bis 61°; auf Grund der Elementaranalysen sowie von Bestimmungen der Gefrierpunktsdepression seiner Eisessiglösungen wird ihm die Formel $C_{20}H_{32}O_6$ zuertheilt. Bei der Spaltung gaben beide Glycoside neben Zucker ein braunes, pechartiges Product. Ihre Beziehung zu den Vincetoxinen [3]) blieb noch genauer zu erforschen [4]).

O. Senger [5]) stellte *Absinthiin* [6]) dar, indem Er den ätherischen Auszug des *Wermuthkrautes* zum dünnen Syrup eindampfte, diesen mit viel Wasser ausschüttelte und die wässerige Lösung wieder mit Aether behandelte. Das beim Verdunsten des letzteren zurückbleibende Absinthiin bildete eine gelbliche, glasartige Masse, die sehr bitter schmeckte und schon bei 65° schmolz. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{15}H_{20}O_4$. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltete es sich in *Traubenzucker*,

---

[1]) Gazz. chim. ital. 22a, 236 bis 242. — [2]) JB. f. 1891, 2234. — [3]) JB. f. 1885, 1772. — [4]) Zu erwähnen ist hier noch eine Dissertation von G. Jukna über *Condurangin*, Dorpat 1889. — [5]) Arch. Pharm. [3] 30, 94 bis 108. — [6]) Vgl. Luck, JB. f. 1851, 569; Kromayer, JB. f. 1861, 745.

ein nur in sehr geringer Menge auftretendes *flüchtiges Product* und eine harzartige *Säure* $C_{21}H_{26}O_6$ [1]). Letztere gab in der Kalischmelze Phloroglucin, mit Salpetersäure Oxal- und Pikrinsäure, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Ameisensäure, Essig- und Propionsäure.

Th. Poleck [2]) berichtigte in einer neuen Veröffentlichung über das *Jalapin* (aus *Ipomoea orizabensis*) Angaben, welche Er und Samelson [3]) über das aus diesem Glycosid nach der Gleichung $C_{34}H_{56}O_{16} + 5H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{30}O_3$ neben 3 Mol. Traubenzucker entstehende, *Jalapinol* genannte Spaltungsproduct gemacht hatten. Dieses ist nämlich kein Aldehyd, sondern eine einbasische Säure, auf welche daher zweckmäfsig die Bezeichnung *Jalapinolsäure* übertragen wird. Sie gab die *Salze* $C_{16}H_{29}O_3Ag$ und $(C_{16}H_{29}O_3)_2Ba$, sowie den *Aethylester* $C_{16}H_{29}O_3(C_2H_5)$ [4]). Der Erstere betrachtet, wie dies auch schon Spirgatis [5]) that, das Jalapin und die Jalapinolsäure als identisch mit *Scammonin* und *Scammonolsäure* [5]).

N. Kromer [6]) schreibt, allerdings auf Grund Seiner Studien über *Convolvulaceenglycoside*, dem *Scammonin* eine wesentlich complicirtere Zusammensetzung zu. Er stellte dieses Glycosid dar indem Er, im Anschlufs an die Vorschriften von Keller [7]) und Spirgatis [8]), *Scammoniumwurzel* mit 90 procentigem Alkohol macerirte, den im Vacuum concentrirten Auszug mit Wasser versetzte, den Niederschlag nochmals mit Alkohol aufnahm, mit Thierkohle digerirte und dann wieder mit Wasser fällte; das als weifses Harz ausgeschiedene Glycosid wurde zur völligen Reinigung noch mit Petroläther gewaschen. Die Ausbeute betrug reichlich 4 Proc. Das Scammonin war in Aether, Chloroform, Eisessig, Essigäther und Benzol löslich; es schmolz bei etwa 123 bis 131°

---

1) Danach wäre die Formel des Absinthiins jedenfalls zu modificiren. — 2) Ber. (Ausz.) 1892, 948 bis 949; Chem. Centr. 1892, II, 786 bis 787 (Ausz. aus Zeitschr. d. allgemeinen österr. Apotheker-Vereins 1892, Nr. 19 bis 21). — 3) JB. f. 1884, 1446. — 4) In einer 1894 erschienenen Abhandlung verdoppelt Poleck ferner die der *Jalapinsäure* ertheilte, mit den Spaltungsproducten des Glycosids aber unvereinbare Formel zu $C_{34}H_{60}O_{18}$. — 5) Vgl. folgendes Referat. — 6) Russ. Zeitschr. Pharm. 31, Nr. 40 bis 49. — 7) JB. f. 1857, 484; f. 1859, 511. — 8) JB. f. 1858, 450; f. 1860, 490.

und zeigte in Alkohol $[\alpha]_D = -23^0$. Die Zusammensetzung wird nach Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und den Untersuchungen der Spaltungsproducte durch $C_{88}H_{156}O_{42}$ ausgedrückt. Nach Erhitzen der alkoholischen Lösung des Scammonins mit Barytwasser und Zerlegung des gebildeten leicht löslichen, amorphen *Baryumsalzes* wurde die schon von Keller und Spirgatis beschriebene, ebenfalls amorphe *Scammon(in)säure* erhalten, welche aus dem ursprünglichen Glycosid unter Aufnahme von 10 Mol. Wasser entstehen soll und demnach $C_{88}H_{176}O_{52}$ zu formuliren wäre [1]. Beim Kochen des Scammonins mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wurde aufser einer *Glycose* und *Scammonol*, $C_{16}H_{30}O_3$, noch eine *Valeriansäure* gebildet: $C_{88}H_{156}O_{42} + 8H_2O = 2C_{16}H_{30}O_3 + 4C_5H_{10}O_2 + 6C_6H_{12}O_6$. Die Glycose war vielleicht mit *Mannose* identisch; sie gab eine undeutlich krystallinische, schon bei 63° schmelzende *Pentabenzoylverbindung*, $C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$. Das *Scammonol* war löslich in Alkohol und Aether, sowie in heifsem Wasser, und krystallisirte in feinen Nadeln, die bei 64° schmolzen. Durch Alkalien wurde es zu *Scammonolsäure*, $C_{16}H_{32}O_4$, hydratisirt. Diese aus Alkohol und Aether krystallisirbare, bei 98,5° schmelzende Säure liefs sich, zusammen mit Oxalsäure und Valeriansäure, auch bei der Oxydation des Scammonins mit übermangansaurem Kalium erhalten, während bei der Oxydation des Glycosids mit Salpetersäure die auch schon von Spirgatis derart gewonnene *Ipomsäure (Isosebacinsäure)*, $C_{10}H_{18}O_4$, entstand; diese krystallisirte in Nadeln vom Schmelzpunkt 100,5 bis 101°. — In ähnlicher Weise wie das Scammonin, wurde aus der *Turpethwurzel* das ebenfalls von Spirgatis [2]) untersuchte und für isomer mit Scammonin (= Jalapin) erklärte *Turpethin* dargestellt. Es bildete ein hellgelbes Harz, das in einer Ausbeute von gegen 2 Proc. der Droge gewonnen wurde. In seinen Löslichkeitsverhältnissen unterschied es sich vom Scammonin namentlich dadurch, dafs es von Aether und Benzol nicht

---

[1]) Kromer giebt hierfür die Bildungsgleichung: $C_{88}H_{156}O_{42} + 10H_2O = 4C_{22}H_{44}O_{13}$. Letztere Formel kann aber nach dem Verlauf der Hydrolyse nicht richtig sein und wäre mindestens zu verdoppeln; vgl. Note [4]) zum vorigen Referat. (*C. L.*) — [2]) JB. f. 1864, 591; f. 1866, 625.

aufgenommen wurde. Mit Schwefelsäure färbte es sich — ebenso wie das genannte Glycosid — schön roth. Es schmolz bei 146,5 bis 154° und zeigte (in Alkohol) $[\alpha]_D = -30°$. Seine Zusammensetzung wird gemäfs den vereinigten Ergebnissen der Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und der Hydrolyse zu $C_{76}H_{128}O_{36}$ angenommen. Für die durch Hydratation mittelst Barytwasser erhältliche, amorphe *Turpeth(in)säure* ist keine Formel aufgestellt. Bei der Spaltung des Turpethins mit verdünnter Schwefelsäure wurde aufser *Zucker* und *Turpethol*, $C_{16}H_{30}O_3$, noch *Isobuttersäure* erzeugt: $C_{76}H_{128}O_{36} + 10\,H_2O = 2\,C_{16}H_{30}O_3 + 2\,C_4H_8O_2 + 6\,C_6H_{12}O_6$. Jenen Zucker glaubt Kromer als *Traubenzucker* ansehen zu dürfen, obgleich die experimentellen Daten wohl kaum als ausreichender Beweis dafür gelten können [1]). Das *Turpethol* schofs aus Alkohol in federartigen Krystallen an, die gegen 86° schmolzen. Durch Alkalien wurde es unter Hydratation in *Turpetholsäure*, $C_{16}H_{32}O_4$, umgewandelt. Diese in flockigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 88,5° auftretende Säure bildete sich auch, an Stelle des Turpethols, bei der Hydrolyse der Turpeth(in)säure; sie entstand ferner, zugleich mit Oxalsäure und Isobuttersäure, bei der Oxydation des Turpethins mit Kaliumpermanganat, während bei dessen Oxydation mit Salpetersäure, neben Kohlensäure, Oxalsäure und Isobuttersäure, *Sebacinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, vom Schmelzpunkt 124,5°, gewonnen wurde. — Aufser Turpethin enthielt die Turpethwurzel in sehr geringer Menge noch ein *zweites*, ebenfalls harzartiges *Glycosid*, das von ersterem durch seine Löslichkeit in Aether unterschieden war und schon bei 83° schmolz. Es wird demselben die Formel $C_{52}H_{80}O_{18}$ ertheilt. Bei der Behandlung mit Barytwasser lieferte es ein amorphes, gelbes *Baryumsalz*, das von einer *Säure* $C_{26}H_{48}O_{13}$ $(= {}^1/_2\,C_{52}H_{96}O_{26})$ abgeleitet wird.

T. E. Thorpe und A. K. Miller [2]) sind bei der Weiterführung der Untersuchung über *Frangulin*, welche von Erstge-

---

[1]) Die Möglichkeit, dafs sich mehrere Glycosen neben einander gebildet hätten, scheint der Genannte nicht in Betracht gezogen zu haben. (*C. L.*) — [2]) Chem. Soc. J. 61, 1 bis 9.

nanntem und Robinson begonnen war [1]), — wie schon gelegentlich des Referats über jene Arbeit bemerkt wurde — zu dem Ergebniss gekommen, dafs, in Uebereinstimmung mit den Angaben Schwabe's [2]), dieses Glycosid $C_{21}H_{20}O_9$ sei und bei der Hydrolyse neben *Emodin Rhamnose* liefere: $C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = C_{15}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_5$. Das Frangulin schied sich aus heifsem Alkohol in goldig-seidenschimmernden Mikrokrystallen aus, welche bei 120° die der Formel $(C_{21}H_{20}O_9)_2 . H_2O$ entsprechende Wassermenge abgaben. In den entwässerten Präparaten wurden jetzt, in genügender Annäherung an die berechneten Zahlen, im Mittel 60,78 Proc. Kohlenstoff und 5,26 Proc. Wasserstoff gefunden. Die Rhamnose wurde in Krystallen der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5 . H_2O$ gewonnen; sie schmolz bei 95 bis 96°, war rechtsdrehend und reducirte die Fehling'sche Lösung. Sie gab ferner ein krystallinisches *Phenylosazon*, $C_{18}H_{22}O_3N_4$, vom Schmelzpunkt 180° [3]). Krystallisirt abgeschieden, zeigte sie mit Hefe keine Gasentwickelung. In dem syrupförmigen Zustande jedoch, wie sie bei der Hydrolyse zunächt erhalten wurde, war sie gährfähig. Dieselbe auffallende Beobachtung wurde auch an einer Probe von *Rhamnose* gemacht, die zum Vergleich *aus Quercitrin* dargestellt war [4]). — Die bei der Umkrystallisirung des Frangulins aus holzgeisthaltigem Alkohol zuerst in Lösung gehenden Antheile enthielten etwas *Emodin*; die zuletzt gelösten Fractionen dagegen einen schon von Schwabe (l. c.) beobachteten Körper, welcher beim Erhitzen mit wässerig-alkoholischer Salzsäure ungelöst blieb, durch Behandeln mit viel kochendem Alkohol aber in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 202 bis 203° gewonnen wurde. Er zeigte die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_5$ und war jedenfalls ein mit dem Emodin *isomeres Trioxymethylanthrachinon.*

---

[1]) JB. f. 1890, 2156. — [2]) JB. f. 1888, 2379. — [3]) Vgl. Fischer und Tafel, JB. f. 1887, 1282 f. — [4]) Vgl. auch Liebermann und Hörmann, JB. f. 1878, 928; f. 1879, 939.

Analytische Chemie.

Allgemeines.

G. und H. Krüſs[1]) lieferten Beiträge zur *quantitativen Spectralanalyse.* Sie empfehlen für die letztere die Vierordt'sche Methode[2]).

R. Kayser[3]) besprach Anwendungen der *Capillaranalyse* bei der Untersuchung gefärbter Flüssigkeiten oder von in Wasser löslichen *Farbstoffen.* Z. B. läſst sich mit Hülfe eines in die betreffenden Lösungen eingehängten Streifens von Filtrirpapier die Gegenwart der *Pikrinsäure* neben *Indigocarmin* erkennen, ja sogar bei Wiederholung der Operation jene vollständig von letzterem trennen. Das Verfahren wurde auch hinsichtlich der Prüfung von *Rothweinen* studirt.

Chovat's[4]) sogenanntes *Genfer Reagens* besteht aus einer 1procentigen, schwach ammoniakalisch gemachten Auflösung von Congoroth, welcher 1 Proc. Chrysoïdin zugesetzt worden ist. Die Flüssigkeit dient zur schnellen Feststellung der Anordnung von Gewebesystemen in mikroskopischen Präparaten. Letztere werden zunächst durch unterchlorigsaures Natrium entfärbt und dann, nach völligem Auswaschen, mit dem Reagens behandelt. Auf Einzelheiten beim Arbeiten mit letzterem sei verwiesen.

C. Rammelsberg[5]) erinnerte daran, daſs bei der Untersuchung von *Mineralien* auſser richtigen Analysenmethoden auch eine sorgfältige Auswahl des Materials zu beobachten sei.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 104. — [2]) JB. f. 1871, 189; f. 1878, 176. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 762. — [4]) Daselbst, S. 75. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 335.

K. Thaddeeff[1]) machte Bemerkungen über einige Reactionen zur Charakterisirung von *Mineralien*, z. B. der natürlichen Oxyde des Mangans, von Dioptas, des Gypses und einiger kobalthaltiger Mineralien.

L. Blum[2]) ist eine *Blei* enthaltende *Glaswolle* vorgekommen. Man mufs daher bei Anwendung der letzteren zum Filtriren von *Säuren* vorsichtig sein.

H. L. Payne[3]) machte Angaben über die Prüfung von *Büretten* durch Auswägen.

A. Baumann[4]) machte nähere[5]) Angaben über die gasvolumetrische Bestimmung des freien *Jods* und der *freien Säuren*, wobei der durch Jod aus Wasserstoffhyperoxyd entwickelte Sauerstoff gemessen wird.

Derselbe[6]) berichtete über neue Methoden der quantitativen Analyse unter Anwendung von *Wasserstoffhyperoxyd*, und zwar zur Bestimmung von *Chromsäure*, *Chromoxyd*, *Schwefelsäure*, *Blei*, *Baryum*, freiem und gebundenem *Jod*, *Jodsäure*, freien *Säuren* (*Acidimetrie* ohne Gebrauch von *Normallaugen*) und freien *Basen*.

J. S. Stillwell und P. Austen[7]) benutzten für die *Elektrolyse* als Stromquelle die zur elektrischen Beleuchtung dienenden Leitungen. Durch Einschalten von Glühlichtern und Nebenleitungen läfst sich die Stärke des Stromes abschwächen und reguliren.

Fr. Rüdorff[8]) unterwarf die zur quantitativen Analyse empfohlenen elektrolytischen Methoden einem kritischen Studium. Es wurde u. a. die Bestimmung folgender *Metalle* in Betracht gezogen: *Kupfer*, *Quecksilber*, *Silber*, *Nickel*, *Kobalt*, *Cadmium*, *Mangan*, *Zink*, *Eisen*, *Blei*, *Zinn*, *Wismuth*, *Antimon*, *Gold* und *Platin*. Für die quantitative Bestimmung eines jeden dieser Metalle giebt Er an, wie zu verfahren sei, wenn keine fremden Metalle zugegen sind. Aufserdem wurde die elektrolytische

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 20, 348. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 292. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 539. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 70. — [5]) JB. f. 1891, 2389 ff. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 113 bis 118; Chem. News 66, 181, 193, 205, 212, 224, 236, 254. — [7]) Chem. Centr. 1892b, 179. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 3, 197, 695.

Trennung des Kupfers von Silber, Quecksilber, Cadmium und Nickel erörtert.

E. F. Smith und D. L. Wallace[1]) haben Untersuchungen über *elektrolytische Trennungen* angestellt, und zwar in Fortsetzung der Arbeit von Smith und Muhr[2]), nach welcher sich *Gold* aus seinen Doppelcyanidlösungen durch den Strom vollständig niederschlagen und derart von Arsen, Wolfram, Molybdän u. s. w trennen läfst. Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob die Trennung obiger Metalle von Gold auch in Gegenwart überschüssigen Cyankaliums ausführbar sei. Bei den bezüglichen Versuchen hat sich ergeben, dafs die Temperatur der Luft während der Elektrolyse einen bedeutenden Einflufs auf die Schnelligkeit der Abscheidung des Goldes ausübt. Dieselben haben mitgetheilt, unter welchen Bedingungen die elektrolytische Trennung des Goldes von *Arsen*, *Molybdän*, *Wolfram*, *Osmium* und *Silber* gelingt, sowie diejenige des Osmiums von *Cadmium*, *Silber*, *Quecksilber* und des *Cadmiums* von *Nickel*.

H. Freudenberg[3]) hat constatirt, dafs man in salpetersaurer Lösung *Quecksilber* von *Kupfer*, *Silber* von *Wismuth*, Quecksilber (als Oxydul) von Kupfer, Wismuth und *Arsen* mit Hülfe eines Leclanché'schen Elementes trennen kann. Die Helmholtz'schen Convectionsströme beeinflussen nicht in merklicher Weise die Abscheidung der Metalle.

Hill Sloane Warwick[4]) hat die *Elektrolyse* von *Metallformiaten* studirt, und zwar des Kupfers, Zinks, Cadmiums, Bleies, Kobalts, Mangans, Nickels, Eisenoxyds und Quecksilberoxyduls. Bei passender Stromstärke und in saurer Flüssigkeit läfst sich *Kupfer* vollständig von *Zink*, *Kobalt* und *Nickel*, sowie *Cadmium* hierdurch von *Zink* und *Mangan* trennen.

B. Grützner[5]) hat Versuche über die Haltbarkeit titrirter Auflösungen von *übermangansaurem Kalium* angestellt. Er fand, dafs diese Flüssigkeiten bei Abschlufs von Staub und Licht ihren Titer lange Zeit unverändert bewahren. — $^1/_{10}$-Normallösungen

---

[1]) Ber. 1892, 779. — [2]) JB. f. 1891, 2401. — [3]) Ber. 1892, 2492. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 285. — [5]) Arch. Pharm. 230, 321.

von *Oxalsäure* erhielten sich unter gleichen Bedingungen fünf Monate, $^1/_{10}$-Normallösung von *unterschwefligsaurem Natrium* sechs Monate hindurch unverändert.

R. Namias[1]) machte von der *arsenigen Säure* einen ausgedehnten Gebrauch in der *Maſsanalyse.* Er benutzte Lösungen der Säure in essigsaurem Ammonium, welche lange Zeit unverändert bleiben, länger als die Auflösungen in Alkalilaugen. Die arsenige Säure läſst sich mit Jodlösung ebenso genau in der schwach essigsauren Flüssigkeit wie in Gegenwart von doppelt kohlensaurem Natrium bestimmen, namentlich wenn man bei 60 bis 70° operirt. Es wird weiter von der Anwendung der arsenigen Säure zur Untersuchung des *Chlorkalks*, der *chlorsauren Salze*, des *Braunsteins* und der *Chromate* gesprochen. Um das *Blei* zu bestimmen, kann man es mit überschüssigem Dichromat aus essigsaurer Lösung abscheiden und im Filtrat die Chromsäure mit arseniger Säure zurücktitriren.

H. L. Payne[2]) bereitete eine *Jodlösung* von bekanntem Gehalte durch Versetzen einer Auflösung von etwa 10 g Jodkalium mit 10 bis 15 ccm verdünnter Schwefelsäure, Zusatz der berechneten Menge Kaliumpermanganat, kurzes Umrühren und Verdünnen auf 1 Liter.

Th. Salzer[3]) gelangte in einer Abhandlung über *Jodometrie* zu nachstehenden Schluſsfolgerungen. Eine aus reinem, unterschwefligsaurem Natrium in richtiger Weise hergestellte und sorgfältig aufbewahrte $^1/_{10}$-Normallösung kann so lange als Urmaſs dienen, als dieselbe nach Zusatz von Jodlösung durch salpetersaures Baryum nicht getrübt wird. Die Lösung wird durch Versetzen mit 0,2 Proc. kohlensaurem Ammonium auf lange Zeit fast vollständig vor Zersetzung geschützt, doch ist ihr Titer zu controliren.

E. Balestra[4]) hat die Einwirkung des *Jodkaliums* und des *unterschwefligsauren Natriums* auf die *Mercuriammoniumsalze* untersucht. Ersteres reagirt im Sinne der folgenden Gleichungen:

---

[1]) Gazz. chim. ital. 22 a, 508. — [2]) Chem. News 66, 286. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 376. — [4]) Gazz. chim. ital. 22 b, 557.

$Hg_2NX + 3KX + 3H_2O = 2HgX_2 + NH_3 + 3KOH$, $Hg_2NR^1 + 4KX + 3H_2O = 2HgX_2 + KR^1 + NH_3 + 3KOH$, $(Hg_2N)_2R^2 + 8KX + 6H_2O = 4HgX_2 + K_2R^2 + 2NH_3 + 6KOH$, in welchen X ein Halogen, R^1 das Radical einer einbasischen und R^2 dasjenige einer zweibasischen Säure bedeutet. Für die Einwirkung des Hyposulfits gelten die folgenden Gleichungen: $Hg_2NX + 2Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 2HgS_2O_3 + NaX + NH_3 + 3NaOH$, $Hg_2NR^1 + 2Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 2HgS_2O_3 + NaR^1 + NH_3 + 3NaOH$, $(Hg_2N)_2R^2 + 4Na_2S_2O_3 + 6H_2O = 4HgS_2O_3 + Na_2R^2 + 2NH_3 + 6NaOH$.

C. Luckow[1]) hat weiter[2]) über Methoden zur maſsanalytischen Bestimmung und zur Trennung von *Metallen* mit Hülfe von Ferro- und Ferricyankalium berichtet. Es sei auf die Arbeit verwiesen.

A. H. Allen[3]) hielt einen Vortrag über die *Neutralität* von Flüssigkeiten. In demselben wurde u. A. erörtert die Titrirung in Gegenwart von Lackmus bei künstlicher Beleuchtung (Natriumlicht), sowie die Titrirung unter Anwendung der Indicatoren: Cochenille, Phenolphtaleïn, Poirrier's Blau CLB, Methylorange (Helianthin) und Lackmoïd. Er gab an, welcher dieser Indicatoren für jeden einzelnen Fall sich anwenden lasse resp. den Vorzug verdiene, um freie Säuren und freie Basen zu bestimmen.

E. Brentel[4]) verwendete *Kaliumdichromat* als Urmaſs für die *Acidimetrie.* Das bis zum beginnenden Schmelzen erhitzte Salz wird unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit Barytlösung titrirt. Letztere dient zur Feststellung des Wirkungswerthes der *Normalsäuren.*

Ch. L. Parsons[5]) hat verschiedene Methoden zur Controle der Richtigkeit des Titers von *Normalsäuren* und *Normallaugen* vergleichend geprüft. Als Urtitersubstanz für die letzteren giebt

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 164, 835, 1428, 1449. — [2]) JB. f. 1891, 2493. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 752, 772; Chem. Centr. 1892b, 989. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 84 (Ausz.). — [5]) U. S. Department of Agriculture. Div. of Chemistry, Bull., Nr. 35, S. 80; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 708 (Ausz.); Chem. Centr. 1892b, 937.

Er dem *Kaliumtetraoxalate* den Vorzug. Bei der Prüfung der *Normalsalzsäure* und der *Normalschwefelsäure* liefert die Ausfällung mit Silber- resp. Baryumlösung und die Wägung der Niederschläge scharfe Resultate.

H. Eckenroth [1]) empfiehlt die *Normalsäuren (Schwefel-, Salz-* und *Oxalsäure)* durch Verdampfen mit Ammoniak und Wägen des Rückstandes auf ihren Titer zu prüfen, wie schon Schaffgotsch und Weinig [2]) für die Salpeter- resp. Schwefelsäure angerathen hatten. (Diese dürften natürlich keine fixe oder sauer reagirende, fremde Stoffe enthalten. Das geeignetste und einfachste bleibt die directe acidimetrische Prüfung. *B.*)

A. Borntraeger [3]) kommt nach einer Discussion über die Vorzüge und Nachtheile der seither als *Urtitersubstanzen* für die *Acidimetrie* und *Alkalimetrie* empfohlenen Körper zu dem Schlusse, dafs sich zur Feststellung des Wirkungswerthes von *Laugen* am besten das *saure weinsaure Kalium* eigne [4]). Dieses Salz ist leicht in reinem Zustande erhältlich und kaum hygroskopisch. Es kann, nach dem Veraschen, auch zur Controle der Säuren dienen [4]).

Derselbe [5]) machte Angaben über die Benutzung des *sauren weinsauren Kaliums* als Ausgangspunkt für die *Acidimetrie* und *Alkalimetrie.* Während Er kürzlich [6]) dieses Salz nur zur Controle des Titers der Laugen empfohlen hatte, hob Er jetzt hervor, wie man unter Anwendung desselben direct Normallaugen herstellen resp. titriren könne, ohne zuvor eine Normalsäure bereiten zu müssen, wie dies dagegen bei der Herstellung der Laugen nach dem üblichen Systeme erforderlich sei. 3,7626 g des Ditartrats entsprechen 20 ccm Normallauge.

Brisson [7]) machte Angaben über die Bestimmung der *Alkalinität* in gefärbten Flüssigkeiten, wie in Füllmassen zweiten und dritten Productes oder Melassen bei der *Zuckerfabrikation.* Wenn eine alkalische, Rosolsäure enthaltende Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt wird, so bleibt letzterer ungefärbt. Setzt

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 54. — [2]) In den JB. nicht aufgenommen. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 43. — [4]) Siehe A. Borntraeger, JB. f. 1886, 1896. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 294. — [6]) Siehe vorstehend. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 893.

man aber Schwefelsäure hinzu, so wird der Aether gelb, sobald eine Spur der Säure im Ueberschusse vorhanden ist. Auf dieses Princip ist die titrimetrische Methode Desselben begründet. Nach diesem Verfahren läfst sich umgekehrt auch der *Säuregehalt* von *Brennereimaischen* u. s. w. bestimmen.

F. Harrison[1]) gab einen Gang zur Auffindung und Trennung der gewöhnlicheren *Säureradicale* resp. *Säuren* an, und zwar der anorganischen und organischen.

W. Smith[2]) hat Untersuchungen über die sogenannten Schürmann'schen Reactionen[3]) angestellt. Er fand, dafs *Bleiglanz* beim Erhitzen mit *Kupferacetat*lösung auf 130° völlig zersetzt wird, indem alles Blei als essigsaures Salz in Lösung geht und das gesammte Kupfer als Sulfid niederfällt. Weiter ergab sich, dafs *Kupfervitriol* in wässeriger Lösung durch überschüssiges *Schwefelnickel*, *Schwefelkobalt* oder *Schwefelmangan* bei 130° allmählich vollständig zersetzt wurde. *Kupferchlorid* setzte sich mit *Arsentrisulfid* vollständig um, *Bleichlorid* aber selbst bei 150° nur theilweise. Kupferchlorid erlitt durch *Antimontrisulfid* bei 130° eine theilweise, *Chlorzink* durch Arsentrisulfid bei 115 bis 165° eine sehr schwache und *Antimontrichlorid* durch Arsentrisulfid bei 170° eine schwache Zersetzung.

Bei der Volhard'schen[4]) Methode zur Bestimmung der *Halogene* werden bekanntlich die letzteren durch überschüssige, schwach salpetersaure Silbernitratlösung ausgefällt, worauf man diese mit Rhodanammonium zurücktitrirt. R. Henriques[5]) hebt nun hervor, dafs man nicht umgekehrt eine schwach salpetersaure Auflösung des letzteren Salzes mit Silbernitrat titriren könne, da sich das *Rhodanammonium* schon in schwach salpetersaurer Lösung sofort und noch mehr beim Stehenlassen zersetze. Eine solche Umkehrung der Reaction findet aber bei der Titrirung des *Kupfers* mit Rhodanlösung statt, wenn man die durch schweflige Säure reducirte Kupferlösung mit überschüssigem Schwefelcyankalium fällt, einen Theil des Filtrates mit Salpeter-

---

[1]) Chem. News 66, 27. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 869. — [3]) JB. f. 1888, 10, 12, 13, 15. — [4]) JB. f. 1877, 1074 f. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 1597.

säure ansäuert und nun mit Silberlösung titrirt. Es wird alsdann zu viel Kupfer gefunden. Um genaue Werthe zu erzielen, versetze man das Filtrat vom Kupferrhodanür mit überschüssigem Silbernitrat, säuere nunmehr schwach durch Salpetersäure an und titrire mit Rhodanlösung zurück.

G. Fleury[1]) studirte die Absorption des *Broms* durch verschiedene organische Substanzen. Um die Bestimmung des Aufnahmevermögens für Brom auszuführen, löst Er die Körper in Schwefelkohlenstoff, läfst gemessene Mengen einer Lösung des Halogens in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln eine Stunde lang einwirken, entfärbt sodann durch Natriumdisulfit, zieht die wässerige Flüssigkeit ab, säuert dieselbe mit Schwefelsäure an und oxydirt die überschüssige schweflige Säure mit chromsaurem Kalium. Schliefslich wird das nunmehr vorhandene Bromnatrium mit Silberlösung titrirt. Durch Abziehen des so gefundenen von dem verwendeten Brom ergiebt sich, wie viel von letzterem aufgenommen worden war. Für die einzelnen *Fette* und *fetten Oele* wurden nach diesem Verfahren ziemlich constante Werthe erhalten, nicht so für *ätherische Oele.* Die Methode eignet sich zur Aufsuchung von *Baumwollsamenöl* im *Schweinefett.*

A. Hazen[2]) fügt bei der Bestimmung der *festen Stoffe* im *Wasser* dem letzteren vor dem Eindampfen kohlensaures Natrium hinzu, wodurch ein Entweichen von Salzsäure vermieden und ein krystallwasserfreier, nicht hygroskopischer Rückstand erhalten wird. Ohne Anwendung von Soda ergiebt sich zu viel Gesammtrückstand und zu wenig Glührückstand.

M. J. D. van Leeuwen[3]) machte Angaben über den Einflufs des Schwefelgehaltes des *Leuchtgases* aus Steinkohlen auf die Resultate der Bestimmung des *Schwefels* durch Schmelzen mit Soda und chlorsaurem Kalium. Da das Gas den Schwefel in Form von Schwefelkohlenstoff enthält, so kann man dasselbe durch Leiten über mit alkoholischer Kalilösung getränkten Bimsstein von Schwefel befreien.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 410. — [2]) Daselbst, S. 74. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 11, 103.

A. Lieben[1]) machte auf die Fehlerquelle aufmerksam, welche bei chemischen Operationen unter Verwendung von *Gasflammen* durch den *Schwefelgehalt* des *Leuchtgases* bedingt sein kann. Er stellte Versuche mit verschiedenen wässerigen Lösungen an, um zu sehen, wie viel Schwefelsäure diese beim Erhitzen über der Gasflamme aufnahmen. Das Gleiche geschah für eine Schmelze aus kohlensaurem Kalium und Soda, sowie für kohlensaures Calcium.

U. Antony und L. Niccoli[2]) machten Angaben über die Untersuchung des bei der gewöhnlichen Uebungsanalyse aus saurer Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlages der *Sulfide* oder Sulfüre von *Antimon*, *Zinn*, *Arsen*, *Gold*, *Platin*, *Wismuth*, *Blei*, *Silber*, *Cadmium*, *Kupfer* und *Quecksilber*. Sie theilten die genannten Sulfide in drei Gruppen, nämlich in solche ein, welche schon von heifser Salzsäure mittlerer Stärke oder aber von Salpetersäure oder endlich von keiner dieser Säuren zersetzt werden. Zur ersten Gruppe gehören die Sulfide von Antimon, Zinn, Wismuth, Cadmium und Blei, zur zweiten diejenigen von Arsen und Kupfer, zur letzten die Sulfide von Quecksilber, Platin und Gold.

G. Naumann[3]) hat das Verhalten des *Kupfers* und der *Edelmetalle* zu einigen *Gasen* und *Dämpfen* untersucht. Die bei der Elementaranalyse in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre zu legende Kupferspirale, welche zur Zersetzung des etwa auftretenden Stickoxyds dient, schliefst nach dem Glühen im Wasserstoffstrome und dem Erkalten in einer Kohlensäureatmosphäre kleine Mengen beider Gase ein. Aus diesem Umstande erwachsen indefs keine namhaften Fehler bei der Analyse. Ferner hat Derselbe das Einschliefsungsvermögen des *Silbers*, *Goldes*, *Platinmohrs* und *Palladiums* gegenüber dem Sauerstoff bei 450° festgestellt. Die Aufnahme des letzteren durch Palladium entspricht der Bildung von Pd_2O. Vielleicht verbinden sich auch

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 286; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 296. — [2]) Gazz. chim. ital. 22b, 408. — [3]) Monatsh. Chem. 13, 40; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 46.

Gold und Platin *chemisch* mit dem Sauerstoff beim Glühen in letzterem.

W. Hampe[1]) hat in ungerösteten *Blei-* und *Kupfersteinen* des Oberharzes *Sauerstoff* vorgefunden, dessen Gegenwart wahrscheinlich auf eine oberflächliche Oxydation der Steine zurückzuführen war. Um denselben zu bestimmen, trocknete Er zunächst die Masse in einem Kohlensäurestrome und glühte sie nach dem Wägen im Wasserstoffgase. Die Producte wurden in eine alkalische Bleilösung geleitet, um aus der Menge des entstehenden Schwefelbleies diejenige des als Schwefelwasserstoff fortgeführten Schwefels abzuleiten. Wenn man von dem anfangs erlittenen Gewichtsverluste der Steine die Menge des fortgeführten Schwefels abzieht, so ergiebt sich der Gehalt an Sauerstoff.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

G. Denigès[2]) vertheidigte Seine[3]) Reaction auf *Wasserstoffhyperoxyd* gegen die Angriffe Crismer's[4]).

G. Lunge und E. Schmid[5]) haben eine Methode zur Bestimmung des in Form von Oxyd im metallischen *Blei* enthaltenen *Sauerstoffs* angegeben und begründet. Das Metall wird in einem Strome trockenen Wasserstoffs erhitzt und das erzeugte Wasser gewogen.

M. A. Adams[6]) hat zur Bestimmung von in *Wasser* gelöstem *Sauerstoff* einen *Apparat* construirt und Angaben über die Ausführung der Bestimmung gemacht.

G. Musaio[7]) theilte Beobachtungen mit über die Methoden zur Bestimmung der in *Trinkwässern* gelösten *Gase*. Er beschrieb einen für genannte Bestimmungen dienenden *Apparat*.

P. Soltsien[8]) empfiehlt, behufs der Bestimmung der gebundenen *Kohlensäure*, gewöhnliche, süfse *Wässer* direct mit Schwefel-

[1]) Chemikerzeit. 1892, 458. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 7, 4. — [3]) JB. f. 1890, 2381; f. 1891, 2411. — [4]) JB. f. 1891, 2412. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 451. — [6]) Chem. Soc. J. 61, 310. — [7]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 113. — [8]) Chem. Centr. 1892b, 185.

oder Salzsäure von bekanntem Gehalte unter Anwendung von Methylorange als Indicator zu titriren. Um die freie Kohlensäure zu bestimmen, verfährt Derselbe nach den Angaben von Reichardt[1]) und Heyer, indem Er das betreffende Wasser mit reinem, kohlensaurem Calcium schüttelt und das Filtrat mit einer Säure in Gegenwart von Methylorange titrirt. Es wird derart die Gesammtmenge der freien und gebundenen Kohlensäure gefunden. Von derselben zieht man die gebundene Kohlensäure ab, um die Menge der freien Säure zu erfahren.

K. Natterer[2]) berichtete über die chemische Untersuchung des *Wassers* des östlichen *Mittelmeeres*.

A. Hazen[3]) benutzte als *Farbenmafs* für *natürliche Wässer* nicht das mit bestimmten Mengen Ammoniaks versetzte, stark verdünnte Nefsler'sche Reagens, sondern die verdünnte Mischung einer sauren Platinchlorid- und einer Kobaltchlorürlösung. Die Menge der letzteren wird so variirt, dafs genau der Farbenton des zu untersuchenden Wassers resultirt. Als eigentliches colorimetrisches Mafs dient aber der Platingehalt der Flüssigkeit.

P. F. Frankland und Marshall Ward[4]) haben sich mit der *bacteriologischen* Untersuchung des *Wassers* beschäftigt.

W. Migula[5]) hat in einer Abhandlung über die bacteriologische Untersuchung des *Wassers* von der Probenahme, der Anlage der Culturen und der Wichtigkeit der Prüfung der letzteren gesprochen. Es folgten Betrachtungen über die aus den Resultaten der bacteriologischen Untersuchungen zu ziehenden Schlufsfolgerungen.

Siemens[6]) hat Beiträge zur bacteriologischen Untersuchung des *Wassers* geliefert. Die Zählung der *Bacterien* ist vorzunehmen. Liegt der Verdacht einer Infection des Wassers vor, so hat man auch nach pathogenen Keimen zu forschen. Für die Entwickelung der Bacterien verwende man eine Gelatine, welche 0,15 Proc. Soda enthält.

---

[1]) JB. f. 1887, 2415. — [2]) Monatsh. Chem. 13, 873, 897. — [3]) Am. Chem. J. 14, 300. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 51, 183. — [5]) Chem. Centr. 1892 b, 54, 304. — [6]) Daselbst, S. 796.

Auch M. Dahmen [1]) machte Angaben über die bacteriologische Untersuchung des *Wassers*. Ein 0,15 Proc. *Soda* enthaltender Nährboden gestattet die Entwickelung der Mehrzahl der im Wasser vorhandenen Bacterien.

P. Siedler [2]) besprach den Nachweis der *Cholerabacillen* im *Trinkwasser*.

L. Kamen [3]) berichtete über den Nachweis von *Typhusbacillen* im *Trinkwasser*.

G. Bosio [4]) hat wahrgenommen, dafs bei der Aufsuchung und Bestimmung der *Nitrite* im *Trinkwasser* mit Hülfe der Griefs'schen Reaction [mit Sulfanilsäure und α-Naphtylamin [5])] die Temperatur der Flüssigkeit von der gröfsten Bedeutung ist. Am besten tritt die Reaction bei 100° auf, man kann aber auch bei 50 bis 60° operiren. Niedrigere Temperaturen sind hierzu weniger geeignet.

P. E. Alessandri [6]) bemerkte zur vorstehenden Abhandlung, dafs oberhalb 30° die Griefs'sche Reaction zwar schneller auftritt, aber auch rascher verblafst. Zweckmäfsig wird bei Anstellung der Prüfung auf *Nitrite* das *Wasser* nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Essigsäure versetzt, und in der Kälte gearbeitet.

G. Buchner [7]) hat die Bestimmung der Härte des *Wassers* mit Seifenlösung besprochen.

H. Courtonne [8]) räth an, für die Härtebestimmung im *Wasser* eine unveränderliche hydrotimetrische Normalseifenlösung direct aus Olivenöl selbst herzustellen, da zum genannten Zwecke brauchbare Seifen im Handel kaum mehr anzutreffen sind. Die Angabe, dafs die *Magnesiumsalze* sich gegen *Seifen*lösung ebenso wie äquivalente Mengen der Calciumsalze verhalten sollen, ist unrichtig.

F. Gerhard [9]) bestimmte im *Brunnenwasser* das *Eisen* auf colorimetrischem Wege unter Verwendung von Gerbsäure.

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 861. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 924. — [3]) Daselbst 1892a, 445. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 309 (Ausz.); Chem. Centr. 1892a, 571. — [5]) JB. f. 1885, 1906. — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 418 (Ausz.). — [7]) Chemikerzeit. 1892, 1954. — [8]) Monit. scientif. [4] 6a, 23. — [9]) Arch. Pharm. 230, 705.

J. A. Wanklyn[1]) hebt nochmals hervor, dafs die Ermittelung der *organischen Substanzen* im *Wasser* durch Verdampfung von einem Liter des letzteren und Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs im Rückstande durch Elementaranalyse (Frankland[2]) keine brauchbaren Resultate liefere. Man müsse vielmehr den Albuminoïdstickstoff nach Seiner[3]) Methode bestimmen.

P. Siedler[4]) hat von der Bestimmung der *organischen Substanzen* im *Trinkwasser* gesprochen.

C. Schierholz[5]) machte Angaben über die Bestimmung von *Chlor*, *Brom* und *Jod* neben einander, sei es auf indirectem als directem Wege. Es sei auf das Original verwiesen.

P. Jannasch und K. Aschoff[6]) berichteten über eine neue Methode zur directen Trennung von *Chlor*, *Brom* und *Jod*. Zur Abscheidung des Jods dient die von Gooch u. A.[7]) angegebene Zersetzung mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Flüssigkeit; doch bestimmen Jannasch und Aschoff das Jod im Destillate. Um Brom neben Chlor in ihren Halogensalzen zu bestimmen, zersetzen Dieselben die Bromide durch Permanganat in essigsaurer Lösung und treiben das frei werdende Brom mit Wasserdampf über. Die Essigsäure darf keine Verunreinigungen enthalten. Das übergehende Brom wird in einer alkalischen Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd aufgefangen, in Bromid verwandelt und als Silbersalz gefällt.

C. Friedheim und R. J. Meyer[8]) verfahren folgendermafsen, um *Chlor*, *Brom* und *Jod* von einander zu trennen und neben einander zu bestimmen. Zunächst wird nach dem Verfahren von Gooch und Browning[9]) das Jod durch Kochen der Flüssigkeit mit arsensaurem Kalium und Schwefelsäure verjagt. Das austretende Halogen fangen Sie in Jodkaliumlösung auf und titriren es mit Hyposulfitlösung. Um ein Mitübergehen von Brom zu verhüten, verdampfe man bis auf 50 ccm ab, und zwar

[1]) Chem. News 66, 102, 111. — [2]) JB. f. 1868, 841. — [3]) JB. f. 1878, 1042. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 236. — [5]) Monatsh. Chem. 13, 1; Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 4. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 144, 245. — [7]) JB. f. 1890, 2386, 2389. — [8]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 407. — [9]) JB. f. 1890, 2390.

unter Anwendung von Wasserdampf. Aus dem Rückstande der Destillation wird das Brom nach der Methode von Dechan[1]) durch Erhitzen mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure übergetrieben. Um hierbei ein Uebergehen von Chlor zu verhüten, dampfe man, unter Einführung von Wasserdampf, auf höchstens 150 ccm ein. Im Rückstande wird das Chlor durch Fällung mit Silberlösung u. s. w. gewichtsanalytisch bestimmt.

L. M. Norton[2]) verfuhr folgendermafsen bei der Bestimmung des *Chlors* in elektrolysirten Lösungen, welche Chloride, Hypochlorite und Chlorate enthielten, um zu erfahren, wie viel Chlor in jeder der drei Verbindungsformen vorhanden war. Um das Gesammtchlor zu finden, wurde ein Theil der Flüssigkeit mit schwefliger Säure gekocht und darauf nach Volhard[3]) titrirt. In einem anderen Theile bestimmte Er das Hypochlorit durch Titriren mit arseniger Säure. In der so erhaltenen Flüssigkeit wurde das Chlor durch Titriren mit Silberlösung ermittelt, wodurch die Summe des ursprünglich in Form von Chloriden und Hypochloriten vorhandenen Chlors sich ergab. Es lagen nunmehr alle Daten zur Berechnung vor. — Zur Bestimmung des bei der Elektrolyse einer *Chlornatrium*lösung austretenden Chlors wurde letzteres in Natronlauge von bekanntem Chlorgehalte aufgefangen, das Product mit schwefliger Säure gekocht und nunmehr nach Volhard[3]) titrirt. Nach Abzug des Chlorgehaltes der Lauge ergab sich die Menge des bei der Elektrolyse entwickelten Chlors.

N. G. Blattner[4]) verwendet zur raschen Bestimmung der *Alkalinität* in *Hypochloriten*, namentlich im *Eau de Javel*, drei verschiedene Verfahren. Unter diesen giebt Er für praktische Zwecke, und wenn es sich nur um die Bestimmung des Alkalihydrates handelt, demjenigen den Vorzug, bei welchem die Lösung in Gegenwart von Phenolphtaleïn mit einer Normalsäure titrirt wird.

G. Mc Gowan[5]) erhielt bei der jodometrischen Bestimmung der *Chlorate* (Bunsen[6]) gute Resultate, wenn alle Kautschukverbindungen ausgeschlossen waren.

---

[1]) JB. f. 1886, 1910; f. 1887, 2496. — [2]) Chem. News 66, 115; Chem. Centr. 1892b, 423. — [3]) JB. f. 1877, 1074. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 885. — [5]) Chem. Soc. J. 61, 87. — [6]) JB. f. 1853, 619 ff.

D. S. Macnair[1]) benutzte das Verhalten der frisch gefällten feuchten Haloïdsilbersalze zu festem Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure in der Hitze, um *Chlor* und *Brom* neben *Jod* nachzuweisen. Jodsilber giebt beim Erhitzen mit Dichromat und Schwefelsäure kein Jod aus, sondern löst sich auf; beim Verdünnen und Erkalten fällt jodsaures Silber neben etwas Silberchromat nieder. Brom- und Chlorsilber geben bei gleicher Behandlung die Gesammtmenge der Halogene im freien Zustande aus, während schwefelsaures Silber entsteht. Um Brom und Chlor neben Jod aufzufinden, genügt es also, den Silberniederschlag in obiger Weise zu behandeln.

P. Jannasch und K. Aschoff[2]) trennen *Jod* und *Chlor* mit Hülfe von *Thalliumsulfat*lösung in Gegenwart von schwefelsaurem Ammonium und Alkohol. Es fällt Thalliumjodür aus, während alles Chlor gelöst bleibt. Um letzteres zu bestimmen, verjagt man den Alkohol, säuert mit Salpetersäure an, fällt mit Silbernitrat u. s. w. Das Thalliumjodür wird mit einer 5 procentigen Auflösung von Ammoniumsulfat in 30 procentigem Alkohol, zuletzt mit 30- bis 50 procentigem Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

L. Marchlewski[3]) zieht, auf Grund einer neueren Mittheilung Baumann's[4]) Seine Einwände[5]) gegen die von Jenem[6]) angegebene gasvolumetrische Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung des *Jods* zurück, während Er des Letzteren gasvolumetrisches Verfahren zur Bestimmung der *Chromsäure*[5]) auch jetzt für ungenau erklärt.

C. Meineke[7]) verfährt in nachstehender Weise, um den *Wassergehalt* im *Jod* zu bestimmen. Letzteres wird in einer trockenen, 1 ccm weiten und 6 ccm langen Reagensröhre mit der vier- bis fünffachen Menge zuvor erhitzten Silberpulvers überschichtet. Nach Ablauf der event. eintretenden Reaction wird langsam erwärmt, um alles Jod in das Silbersalz überzuführen,

---

[1]) Chem. News 66, 5. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 248. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 205. — [4]) Dieser JB., S. 2486. — [5]) JB. f. 1891, 2391. — [6]) Daselbst, S. 2387. — [7]) Chemikerzeit. 1892, 1149; Chem. News 66, 144.

sodann zur Uebertreibung des Wassers stärker erhitzt. Aus dem Gewichtsverluste der Röhre ergiebt sich die Menge des vorhanden gewesenen Wassers, welches letztere auch durch Auffangen in einer Chlorcalciumröhre direct bestimmt werden kann. Chlor und Brom enthaltendes Jod läfst sich in der gleichen Weise untersuchen, nicht aber cyanhaltiges.

Derselbe[1]) findet die Vorschriften des Arzneibuches für das Deutsche Reich zur Aufsuchung von *Cyan* im *Jod* durchaus richtig, sei es, dafs man zur Reduction schweflige Säure oder Hyposulfit verwendet. Letzteres darf Tetrathionat enthalten. Wenn man, zufolge des Arzneibuches, 5 g Jod mit 20 ccm Wasser verreibt, sodann mit Thiosulfat reducirt, eine kleine Menge oxydhaltigen Eisenvitriols und etwas Kalilauge hinzusetzt, erwärmt und nach dem Erkalten ansäuert, so tritt die Berlinerblaureaction noch bei Anwesenheit von 1 Thl. Cyan in 54 000 Thln. Wasser auf. — Aufserdem können noch folgende zwei Verfahren zum Nachweise von Cyan im Jod dienen. Bei dem ersten wird die neutrale Lösung des Jods mit etwas Jodkalium, sowie stark verdünnter Thiosulfatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist, sodann klare Stärkelösung hinzugefügt. Bei Gegenwart von Jodcyan resultirt eine viel stärkere Jodstärkereaction, als der geringen Menge freien Jods entsprechen würde. Die zweite Methode fufst auf der Thatsache, dafs in Gegenwart von *Jodcyan* die mit *Thiosulfat* reducirte Flüssigkeit Sulfat[2]) enthält, welches sich durch Chlorbaryum entdecken läfst.

A. Carnot's[3]) Verfahren zur Bestimmung des *Fluors* beruht auf der Ueberführung des letzteren in Fluorsilicium, welches in einer 10procentigen Auflösung von Fluorkalium aufgefangen wird. Das niederfallende Kieselfluorkalium wird gewogen. Man erhitzt das zu untersuchende Fluorid mit trockenem Quarz und concentrirter Schwefelsäure, unter Durchleiten eines trockenen Stromes von Kohlensäure oder Luft, auf etwa 160°. Das Gas tritt unter Quecksilber in die Fluorkaliumlösung ein, nachdem

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 165. — [2]) Vgl. Derselbe, diesen JB., S. 2564. — [3]) Compt. rend. 114, 750; Chem. News 65, 199.

etwa darin vorhandene Salzsäure durch wasserfreien Kupfervitriol enthaltenden Bimsstein zurückgehalten worden ist. Das Entwickelungsgefäfs und die Glasröhren müssen völlig trocken sein. Behufs Wägung des Kieselfluorkaliums wird die Flüssigkeit vom Quecksilber vollständig getrennt, mit 1 Vol. 90procentigen Alkohols versetzt und der gut abgesetzte Niederschlag mit verdünntem Alkohol auf einem gewogenen Filter gewaschen.

Derselbe[1]) hat nach vorstehendem Verfahren in verschiedenen natürlichen *Phosphaten* das *Fluor* bestimmt, z. B. im *Apatit*, in *Phosphoriten*.

P. Jannasch und V. Wasowicz[2]) bedienen Sich zur Bestimmung des *Schwefels* im *Molybdänglanz*, *Realgar* und *Auripigment* der Verbrennung der Sulfide im Sauerstoffstrome unter Vorlegung einer 3procentigen Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd. Der gesammte Schwefel wird hierbei als Schwefelsäure erhalten, welche als Baryumsalz zur Wägung gelangt. — Aufserdem enthält die Abhandlung noch Angaben über die Bestimmung des *Molybdäns* im Molybdänglanz und des *Arsens* in den beiden anderen Mineralien.

P. Jannasch[3]) machte nachträgliche Bemerkungen zu obiger Arbeit.

Derselbe und K. Aschoff[4]) wenden obige, für die Analyse des Molybdänglanzes, Realgars und Auripigments angegebene Methode[5]) auch zur Bestimmung des *Schwefels* im *Bleiglanz* und in anderen *bleihaltigen Mineralien* an. Im gegenwärtigen Falle kommt aber ein mit Salpetersäure beladener Sauerstoffstrom zur Anwendung. — In analoger Weise wird der Schwefel im *Bournonit* bestimmt.

Dieselben[6]) oxydiren den *Bleiglanz* zur Bestimmung von *Blei* und *Schwefel* mit Salpetersäure und Brom, extrahiren den Verdampfungsrückstand mit heifser, verdünnter Natronlauge und behandeln das Filtrat mit Brom. Das niederfallende Bleihyper-

---

[1]) Compt. rend. 114, 1003. — [2]) J. pr. Chem. [2] 45, 94. — [3]) Daselbst, S. 101. — [4]) Daselbst, S. 103. — [5]) Vgl. Jannasch und Wasowicz, diese Seite. — [6]) J. pr. Chem. [2] 45, 110, 111.

oxydhydrat wird mit verdünnter Kochsalzlösung gewaschen und in Bleisulfat verwandelt, welches man wägt. Im Filtrate vom Hyperoxyde fällt man nach dem Eindampfen mit Salzsäure die Schwefelsäure.

P. Jannasch und Th. Bickes[1]) oxydiren den *Bleiglanz*, um darin *Blei* und *Schwefel* zu bestimmen, mit Salpetersäure und Brom, verdampfen wiederholt mit Salzsäure, ziehen das Bleisulfat mit essigsaurem Ammonium und Ammoniak aus, fällen aus dem Filtrate das Blei durch Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd in der Kälte.

G. Lunge[2]) hatte zur Bestimmung des *Schwefels* in *Pyritabbränden* die Methode von Watson[3]) empfohlen, welche Er[4]) jetzt näher geprüft und modificirt hat. Bei dem Verfahren werden bekanntlich die Abbrände mit einer gewogenen Menge Natriumdicarbonat geglüht und der nicht in das Sulfat verwandelte Antheil des Dicarbonats alkalimetrisch zurücktitrirt. Es hat sich nun ergeben, dafs zunächst 10 Minuten lang sehr vorsichtig erhitzt werden mufs, um ein Verstäuben der Masse zu verhüten, worauf man 15 Minuten lang nur bis zur Rothgluth, nicht aber bis zum Schmelzen erhitzt. Hierzu dient ein dickwandiger Nickeltiegel, welcher bedeckt zu halten ist, damit nichts verstäube und auch kein Schwefel aus dem Leuchtgase aufgenommen werde. Umrühren darf man die Masse nicht. Letztere wird schliefslich mit einer neutralen Kochsalzlösung aufgenommen und unmittelbar vor dem Filtriren gut umgerührt. Vor der Titrirung setze man etwas Methylorange zu. — Beim Aufschliefsen der Abbrände mit Salpetersäure darf man nicht das Gemisch aus 3 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 und 1 Vol. Salzsäure vom spec. Gewichte 1,16 der Masse direct hinzusetzen, da sonst Schwefelwasserstoff entweichen kann. Es mufs vielmehr zuerst rasch die Salpetersäure und nachher langsam die Salzsäure hinzugefügt werden. Nach der Zerstörung der Salpetersäure wird das Eisen mit viel überschüssigem Ammoniak gefällt,

[1]) J. pr. Chem. [2] 45, 113. — [2]) JB. f. 1889, 2336. — [3]) JB. f. 1888, 2530. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 447.

bevor man zur Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure schreitet.

Ch. A. Burghardt[1]) bedient sich zur schnellen Erkennung von *Sulfiden*, *Arseniden*, *Antimoniden* und von deren Doppelverbindungen mit Metallen des salpetersauren Ammoniums als Oxydationsmittel. Die aus letzterem schon bei 250° austretende salpetrige Säure ist die wirksame Substanz. Das zu untersuchende Mineral wird mit Ammoniumnitrat in einem Platintiegel erhitzt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und das Filtrat analysirt.

D. Vitali[2]) gründet eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der *löslichen Sulfide* auf die Thatsache, dafs letztere alkalisch reagiren, aber bei der Umsetzung mit Metallsalzen ein neutrales Filtrat liefern. Als Metallsalz benutzt Er den Zinkvitriol. Etwa gegenwärtige Carbonate müssen zuvor durch Chlorbaryum zersetzt werden, worauf man mit essigsaurem Zink titrirt. Um *Sulfhydrate* zu bestimmen, kocht man deren Lösung, wobei dieselben in Schwefelwasserstoff und Sulfid zerfallen, welches letztere bestimmt und auf Sulfhydrat umgerechnet wird. Wenn neben dem Sulfhydrate noch freier *Schwefelwasserstoff* vorhanden ist, so wird zunächst die gesammte Menge desselben mit Jodlösung titrirt, sodann der freie und halbgebundene Schwefelwasserstoff durch Kochen ausgetrieben und das zurückbleibende Sulfid wie oben bestimmt. Aus diesem ergiebt sich die Menge des dem Sulfhydrate entsprechenden Schwefelwasserstoffs und durch Abziehen des letzteren von der Totalmenge der freie Schwefelwasserstoff.

O. Ferrier[3]) machte Angaben über die Bestimmung der *Alkalisulfide*, der *Hyposulfite* und *Sulfite* im rohen *Glycerin* der Seifenfabriken.

A. Bouriez[4]) gab ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der *Sulfate* an, welches bei Gegenwart von freier und

---

[1]) Chem News 65, 44, 53. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 55; Staz. sperim. agrar. ital. 23, 105 (Ausz.). — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1840. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 570.

gebundener Phosphor- oder Salzsäure anwendbar ist, nicht aber in Anwesenheit von Oxalsäure, Arsensäure, Borsäure und anderen durch Baryumsalze fällbaren Säuren, sowie von Basen, welche durch Phosphorsäure gefällt werden, von Ammoniumsalzen und freier Kohlensäure. Die Methode ist darauf gegründet, dafs Alkalisulfate sich mit Dibaryumorthophosphat in Baryumsulfat und Dialkaliphosphat umsetzen. Das überschüssig zugesetzte Baryumphosphat wird durch Soda in niederfallendes Tribaryumphosphat verwandelt.

Die Methode von C. Cherix[1]) zur mafsanalytischen Bestimmung der an Alkalien gebundenen *Schwefelsäure* ist darauf gegründet, dafs jene sich durch Aetzbaryt vollständig in Baryumsulfat und freies Alkali überführen lassen. Um letzteres zu titriren, wird das überschüssige Baryumhydrat in der Siedehitze durch Kohlensäure niedergeschlagen und das im Filtrate enthaltene Alkalicarbonat alkalimetrisch titrirt. Falls saure oder alkalische Sulfatlösungen vorliegen sollten, müssen diese vor Zusatz des Aetzbaryts neutralisirt werden.

E. Stolle's[2]) Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der *Schwefelsäure* in *Sulfaten* gründet sich auf folgende Thatsachen. Wenn man jene Säure durch ein gemessenes, überschüssiges Volum einer Auflösung von chromsaurem Baryum in Salzsäure ausfällt und darauf ammoniakalisch macht, so bleibt nur die dem niedergefallenen Baryumsulfat entsprechende Menge Chromsäure gelöst, welche im Filtrate mit Hülfe von Ferrosulfat in schwefelsaurer Flüssigkeit titrimetrisch bestimmt werden kann, wobei Ferricyankalium als Indicator dient.

A. v. Asbóth[3]) bemerkte, dafs die bei vorstehender Methode dienende salzsaure Lösung von chromsaurem Baryum sich in kurzer Zeit unter Bildung von Chlor zersetze, weshalb zu wenig *Schwefelsäure* gefunden werden würde. Das Stolle'sche Verfahren läfst sich nur dann anwenden, wenn die salzsaure Auflösung des chromsauren Baryums jedesmal frisch bereitet wird.

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 885. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 234. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 922; Chem. News 66, 168.

D. Vitali[1]) empfiehlt folgende Methode zur maſsanalytischen Bestimmung der *Sulfate*. Er fällt die *Schwefelsäure* durch einen bekannten Ueberschuſs $^1/_{10}$ normaler Chlorbaryumlösung aus und bestimmt sodann mit Hülfe einer $^1/_{10}$ normalen Sodalösung, wie viel Baryum in Lösung geblieben ist. Hierbei dient Phenolphtaleïn als Indicator. Man berechnet sodann die Sulfate auf Grund der Differenz der Verbrauche an Chlorbaryum und Soda. Die Lösung der Sulfate muſs neutral sein und darf keine fremden, durch Chlorbaryum oder Soda fällbaren Stoffe enthalten. Um die Sulfate im *Trinkwasser* zu bestimmen, kocht man $^1/_2$ Liter des letzteren mit überschüssiger Soda, filtrirt, wäscht nach, verdampft, neutralisirt mit Essigsäure, bringt auf 50 ccm und fügt 25 ccm obiger Baryumchloridlösung hinzu. Die Hälfte des Filtrates wird mit Sodalösung in der Hitze titrirt.

M. Ripper[2]) hebt hervor, daſs, wenn man bei der Bestimmung der *Schwefelsäure* das geglühte Baryumsulfat mit Salzsäure ausziehe, auch das etwa gegenwärtige Schwefelbaryum in Lösung gehen werde. Um eine hieraus erwachsende Verlustquelle zu vermeiden, soll man das schwefelsaure Baryum zunächst mit Bromwasser behandeln, bis letzteres nicht mehr entfärbt wird, sodann das Brom verjagen und nunmehr mit Salzsäure ausziehen u. s. w.

M. Weinig[3]) bedient sich zur Bestimmung des Gehaltes der *Schwefelsäure* des folgenden Verfahrens. Ein bestimmtes Volum der Säure wird mit einem geringen Ammoniaküberschuſs verdampft, der Rückstand bei 115 bis 120° getrocknet und das erhaltene neutrale, schwefelsaure Ammonium gewogen. Natürlich dürfen die Säure und das Ammoniak keine fixen Bestandtheile enthalten.

K. Farnsteiner[4]) fällt zur maſsanalytischen Bestimmung der *Schwefelsäure* die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit einem gemessenen Volum titrirter Chlorbaryumlösung im Ueber-

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 938; Staz. sperim. agrar. ital. 23, 308 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 36. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 204. — [4]) Chemikerzeit. 16, 182; Chem. News 66, 296.

schusse, macht mit carbonatfreiem Ammoniak alkalisch, fügt einen bekannten Ueberschuſs titrirter Ammoniumchromatlösung hinzu, füllt zu einem bestimmten Volum auf, filtrirt die Hälfte ab, fügt Salzsäure nebst Jodkalium hinzu und titrirt das in Freiheit gesetzte Jod mit unterschwefligsaurem Natrium. Es liegen nunmehr alle Daten zur Berechnung vor. Die Methode giebt bei der Bestimmung nicht zu groſser Mengen Schwefelsäure ziemlich gute Resultate. — Bei der Analyse von *Trinkwasser* muſs die etwa gegenwärtige salpetrige Säure zuvor durch Harnstoff zerstört werden.

P. Cazeneuve und Nicolle[1]) haben eine Methode zur schnellen Bestimmung freier *Schwefelsäure* im künstlichen *Selterswasser* angegeben. Das Verfahren beruht darauf, daſs beim Kochen des letzteren mit Kalkwasser die Schwefelsäure die Fällung von Calciumcarbonat verhindert. 2,2 mg Schwefelsäure entsprechen hierbei 1 ccm bei 15° gesättigten Kalkwassers, welches keine Alkalicarbonate enthalten darf. Die Einzelheiten der Ausführung der Bestimmung ersehe man an citirter Stelle.

W. Hempel[2]) preſst *Kohlen* und *organische Substanzen* behufs Bestimmung des *Schwefels* in kleine Cylinder, in welche ein Platindraht eingelegt ist, und verbrennt in einer Sauerstoffatmosphäre, nachdem die Anzündung durch einen galvanischen Strom bewirkt worden ist. In den Verbrennungsproducten wird, nach der Behandlung mit Brom, die Schwefelsäure bestimmt.

F. Hundeshagen[3]) hob hervor, daſs bei der Bestimmung des *Schwefels* nach Eschka's Methode[4]) sich Verluste durch Entweichen flüchtiger Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff) ergeben. Um richtige Resultate zu erhalten, soll man in dem Gemische von Magnesia und Soda die letztere zum groſsen Theile durch Potasche ersetzen. Auf 2 Thle. Magnesia komme 1 Thl. kohlensaures Kalium oder auch $^1/_2$ Thl. Soda und $^1/_2$ Thl. Potasche. Für 1 Thl. *Kohle* sind mindestens 2 Thle. des entwässerten Gemisches erforderlich.

---

[1]) Chem. Centr. 1892 a, 332. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 393. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1070; Chem. News 66, 169. — [4]) JB. f. 1874, 967.

L. S. Clymer[1]) erachtet, dafs bei der *Schwefelbestimmung* im *Eisen* die Aufschliefsung mit Königswasser am meisten zu empfehlen sei, doch dürfe vor dem Abfiltriren der Kieselsäure und des Graphits nur bis auf 10 ccm eingedampft werden, weil anderenfalls in Wasser unlösliches, basisches Ferrisulfat entstehen würde. Vor der Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum mufs die Hauptmenge der freien Säuren abgestumpft werden. Andererseits wieder mufs genügend freie Säure zugegen sein, um ein Mitniederfallen von Eisenoxyd zu verhüten.

A. T. Eastwick[2]) läfst bei der Bestimmung des *Schwefels* im *Eisen* und *Stahl* den aus letzteren mit Salzsäure entwickelten Wasserstoff durch eine ammoniakalische Auflösung von *Chlorcadmium* streichen und mifst das entstandene Schwefelcadmium mit Hülfe von titrirter Jodlösung. Es ist zu bemerken, dafs ein Theil des Schwefels hierbei im unlöslichen Rückstande verbleibt.

H. C. Babbitt[3]) beschrieb eine in schwedischen Eisenwerken übliche colorimetrische Methode zur Bestimmung des *Schwefels* im *Eisen*, bei welcher der aus letzterem entwickelte Schwefelwasserstoff mit essigsaurem Cadmium imprägnirtes Gewebe durchstreicht, aus dessen eintretender Färbung die Höhe des Schwefelgehaltes des Eisens abgeleitet wird. Er giebt einen zum genannten Zwecke dienenden *Apparat* an.

W. Thörner[4]) beschrieb gleichfalls einen *Apparat*, welcher für die Bestimmung des *Schwefels* in *Eisen* und *Stahl* dient.

J. Torrey[5]) empfiehlt zur Bestimmung des *Schwefels* in Schlacken das Verfahren von Craig[6]), bei welchem Er aber Permanganatlösung statt der ammoniakalischen Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd verwendete. — In *Pyriten* läfst sich wahrscheinlich der Schwefel ebenso gut durch Verbrennen des Minerals im Sauerstoffstrome und Auffangen der schwefligen Säure in Permanganatlösung, wie nach Craig's Methode[6]), bestimmen, falls der Glührückstand mit heifsem Wasser ausgezogen und das Filtrat der Permanganatlösung vor der Ausfällung mit Chlorbaryum versetzt wird.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 544. — [2]) Daselbst, S. 423. — [3]) Daselbst, S. 547. — [4]) Daselbst, S. 131. — [5]) Daselbst, S. 265. — [6]) JB. f. 1891, 2429.

F. P. Treadwell [1]) verfährt folgendermafsen zur Bestimmung des *Schwefels*, welcher im *Pyrit* der *Dachschiefer* enthalten ist, da in diesem Falle das früher von Demselben [2]) angegebene Verfahren versagt, weil auch der Schwefel des Gypses mit zur Bestimmung gelangen würde. Um nur den Sulfidschwefel zu finden, wird der Schiefer mit Zinn und concentrirter Salzsäure erwärmt und das Gas in eine ammoniakalische Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd eingeleitet, welche den Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure überführt [2]).

B. Brauner's [3]) Mittheilungen über die volumetrische Bestimmung des *Tellurs* sind auch anderswo [4]) zu finden.

J. Grofsmann [5]) hat eine neue Methode zur Bestimmung der *Nitrite* angegeben. Letztere gehen beim Kochen in verdünnter wässeriger Lösung mit Schwefelsäure in Sulfat und Nitrat über, während Stickoxyd und Wasser austreten, wie dies aus der nachstehenden Gleichung hervorgeht: $3\,NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + NaNO_3 + 2\,NO + H_2O$. In dieser Art wird somit 1 Mol. Schwefelsäure durch 3 Mol. Nitrit neutralisirt. Zur Ausführung dieser alkalimetrischen Bestimmung koche man die Nitritlösung mit überschüssiger Normalschwefelsäure, bis kein Stickoxyd mehr entweicht, und titrire in der Hitze mit Natriumcarbonat in Gegenwart von Lackmus zurück. Die Säure ist zuvor in gleicher Weise auf reines Nitrit einzustellen. Falls das zu prüfende Salz freies Alkali enthalten sollte, so müfste dies zuvor durch Titriren in der Kälte bestimmt und in gebührende Abrechnung gebracht werden.

G. Green und F. Evershed [6]) empfahlen zur Bestimmung der *Nitrite*, auch in Gegenwart anderer, Permanganat reducirender Stoffe, neuerdings Ihr Verfahren [7]).

G. Lunge [8]) erklärte das letztere für umständlich und ungenau, Er empfiehlt von Neuem [9]) das Verfahren mit Permanganat.

---

[1]) Ber. 1892, 2377. — [2]) JB. f. 1891, 2425. — [3]) JB. f. 1890, 2395; f. 1891, 2429. — [4]) Chem. News 65, 234, 242. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 818. — [6]) Chem. News 65, 109. — [7]) JB. f. 1886, 1916. — [8]) Chem. News 65, 134. — [9]) JB. f. 1891, 2438.

C. Ulsch [1]) veröffentlichte eine Abhandlung: „Ueber die Wirkung des Eisenkupferpaares auf Nitrate und Nitrite in schwefelsaurer und salzsaurer Lösung“. Das *verkupferte Eisen*, welches bei Seiner [2]) gasvolumetrischen Methode zur Bestimmung der *Nitrate* durch Wasserstoffdeficit in Anwendung kommt, bewirkt schon in der Kälte rasch eine vollständige Reduction, während dieser Zweck durch *nicht* verkupfertes Eisen selbst in der Hitze nicht zu erreichen ist. Zur Vorbereitung einer Analysenreihe bringt man in das früher beschriebene Zersetzungskölbchen 3 g Eisenpulver, läfst durch den Hahntrichter etwa 10 ccm einer Auflösung von 100 g Kupfervitriol und 30 ccm concentrirter Schwefelsäure im Liter einfliefsen, schüttelt kräftig um, fügt weitere 2 ccm derselben Flüssigkeit hinzu, spült den Trichter nach, läfst den entweichenden Wasserstoff in das mit Wasser gefüllte Mefsrohr des Azotometers treten und schüttelt in der Kälte bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Es erfolgt nunmehr die Entleerung des Kölbchens und die weitere Versuchsanstellung in der früheren Weise, nur mit dem Unterschiede, dafs das Erwärmen fortfällt. — In analoger Weise lassen sich auch die *Nitrite* aus dem Wasserstoffdeficit gasvolumetrisch bestimmen. Das Deficit beträgt 8 Atome für 1 Mol. Nitrit. — Die Gegenwart geringer Mengen von Chloriden beeinträchtigt das Resultat der Bestimmung von verhältnifsmäfsig wenig Nitrat nach vorstehender Methode nicht, einigermafsen beträchtliche Mengen wirken aber in sehr ungünstiger Weise. Handelt es sich aber um gröfsere Mengen Nitrat, so wirken schon kleine Quantitäten von Chlormetallen sehr störend. Dagegen bleiben die Chloride ohne Einflufs auf die Bestimmung der Nitrite nach dem gleichen Verfahren. — Um letzteres auch zur Bestimmung der Nitrate neben viel Chlormetall, z. B. bei der Analyse chloridreicher, nitrathaltiger *Wässer* anwenden zu können, hat Derselbe die Methode in der Weise abgeändert, dafs die Flüssigkeit im Zersetzungskölbchen durch Zusatz von Kupfervitriol an Ferrosulfat angereichert wird, nämlich in Folge der Einwirkung des Eisen-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 392. — [2]) JB. f. 1891, 2433.

pulvers auf das Kupfersulfat. Nach früher (l. c.) mitgetheilten Beobachtungen Desselben wirkt nämlich die Gegenwart von Eisenvitriol günstig auf die Reduction der Nitrate durch Eisen ein. Man wendet daher statt der reinen $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure eine 1 Proc. völlig neutrales Kupfersulfat enthaltende an. Aufserdem wird nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei 60° gearbeitet. Handelt es sich aber darum, in Gegenwart von viel Chlormetall die Gesammtmenge von Nitrat und Nitrit zu ermitteln, so zersetze man zunächst in der Kälte die Nitrite, indem man bis gerade zur Entfärbung der Flüssigkeit (Eisenvitriol-Stickoxyd) schüttelt, sodann bei 60° die Nitrate. Es wird nunmehr die gegenwärtige salpetrige Säure nach einer der bekannten Methoden direct bestimmt, das ihr entsprechende Wasserstoffdeficit von dem gesammten abgezogen und der Rest auf Salpetersäure berechnet.

J. Phillips Street[1]) wendet die Methode von Ulsch[2]) zur Bestimmung der Nitrate auch zur Ermittelung des sowohl in Form von Nitraten als von Ammoniumsalzen in gemischten *Düngern* enthaltenen *Stickstoffs* an. Um eine Bildung von Ammoniak aus den organischen Stickstoffverbindungen zu verhüten destillirt Er nicht mit Aetznatron, sondern mit Magnesia.

C. Arnold und K. Wedemeyer[3]) erhielten bei der Bestimmung des *Stickstoffs* in *Nitraten* nach Boyer's[4]) Verfahren stets viel zu niedrige Resultate.

Dieselben[5]) haben die Methode von Arnold[6]) zur Bestimmung des *Stickstoffs* der *Nitrate* in folgender Weise vereinfacht. Die zu untersuchende Substanz wird mit einem Gemenge aus je 1 Thl. *ameisensaurem* Natrium, Natronkalk und krystallwasserhaltigem Natrium*thiosulfat*, sowie 2 Thln. entwässertem unterschwefligsaurem Natrium gemischt. Die anzuwendende Verbrennungsröhre ist 10 bis 12 mm weit und 45 cm lang. Ihr hinteres Ende wird auf eine Länge von 5 cm mit einem Gemische

---

[1]) U. S. Depart. of agriculture, Bull. Nr. 35, S. 88. — [2]) JB. f. 1890, 2400; f. 1891, 2432. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 383. — [4]) JB. f. 1891, 2437. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 389. — [6]) JB. f. 1885, 1908.

von 1 Thl. Natriumformiat und 9 Thln. Natronkalk angefüllt, worauf eine 25 bis 28 cm lange Schicht der Mischung der Substanz mit obigem Gemenge folgt und sodann wieder eine 10 cm lange Lage von ameisensaurem Natrium und Natronkalk. Alle Mischungen seien grobpulverig und werde die Röhre so angefüllt, dafs eine Canalbildung ausgeschlossen sei. Die durch Einstellen in kaltes Wasser abzukühlende Vorlage enthält $^1/_4$ normale Salzsäure, deren Ueberschufs zuletzt mit $^1/_4$ normaler Ammoniaklösung bestimmt wird. Als Indicator dienen Fluoresceïn oder Lackmoïd, auf welche der entwickelte Schwefelwasserstoff keinen Einflufs ausübt. Nach vollendeter Verbrennung wird der hintere Theil des Rohres erhitzt, um durch den auftretenden Wasserstoff die Ammoniakreste zu vertheilen. Das Erhitzen der ganzen Röhre wird fortgesetzt, bis keine Wassertropfen mehr übergehen. Nitroverbindungen, sowie die Nitrite und Nitrate des *Pyridins* und *Chinolins* ergaben zu niedrige Werthe.

O. Böttcher[1]) berichtete über von E. Raab begonnene und von Ihm selbst fortgesetzte Untersuchungen betreffend die Bestimmung des *Stickstoffs* in *Nitraten*, welche zu folgender Vorschrift geführt haben. Von einer Auflösung aus 10 g Salpeter in 500 ccm Wasser werden 25 ccm mit etwa 120 ccm Wasser, circa 5 g gewaschenen Zinkstaubs, etwa 5 g Eisenpulver und 80 ccm Natronlauge von 32° Bé. ein bis zwei Stunden hindurch in der Kälte behandelt, worauf man etwa 100 ccm in eine 20 ccm Normalschwefelsäure enthaltende Vorlage abdestillirt und den Ueberschufs der Säure zurücktitrirt. Die Gegenwart von viel Chlormetall stört die Bestimmung nicht. Natürlich wird bei dem Verfahren der in Form von *Ammonsalzen* vorliegende Stickstoff zugleich bestimmt, *nicht* aber derjenige organischer *Düngestoffe*.

A. Devarda[2]) reducirte behufs der directen Bestimmung des *Stickstoffs* im *Salpeter* den letzteren in verdünnt alkalischer Lösung mit Hülfe einer Legirung von Aluminium, Kupfer und Zink, welche auf 45 Thle. des ersteren 50 Thle. Kupfer und 5 Thle. Zink enthält.

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 41, 165. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1952.

P. Gammarelli[1]) hat Versuche angestellt über die Bestimmung der *Salpetersäure* nach Arnaud's[2]) Verfahren, welches auf der geringen Löslichkeit des Cinchonaminnitrates beruht. Die Methode giebt zu niedrige Werthe, weil das *salpetersaure Cinchonamin* in Wasser zu leicht löslich ist (bei 11,5° 0,21 Thle. in 100 Thln.). Die Gegenwart geringer Mengen von Chloriden und Sulfaten modificirt nicht in wesentlicher Weise die Löslichkeit jenes Nitrates. — Von *salpetrigsaurem Cinchonamin* lösten 100 Thle. Wasser 0,63 Thle. bei 13,8° und 0,52 Thle. bei 10,4°.

Glaser[3]) geht bei der eudiometrischen Bestimmung der *Salpetersäure* von der Thatsache aus, dafs sich Jodwasserstoff mit Salpetersäure in freies Jod, Stickoxyd und Wasser umsetzt ($3HJ + HNO_3 = 3J + NO + 2H_2O$). Das Stickoxyd wird über einer 1procentigen Jodkaliumlösung aufgefangen und gemessen, wobei eine partielle Oxydation des Gases ausgeschlossen ist. Das Verfahren giebt etwas höhere Werthe als dasjenige von Schlösing[4]). Wenn Carbonate zugegen waren, so ist das gesammelte Gas mit etwas Natronlauge zu schütteln.

F. A. Gooch und H. W. Grüner[5]) gründen ein Verfahren zur Bestimmung der *Nitrate* auf die Thatsache, dafs letztere mit Manganchlorür in heifser, salzsaurer Lösung Chlor entwickeln. Dieses wird in einer sauren Jodkaliumlösung aufgefangen und das austretende Jod mit Natriumhyposulfit titrirt.

Alberti und Hempel[6]) haben, in Gemeinschaft mit Creydt, nochmals[7]) die indirecten und directen Methoden zur Bestimmung des *Stickstoffs* im *Chilisalpeter* einer Prüfung unterzogen. Sie vertheidigen das Ulsch'sche[8]) Verfahren gegen Angriffe von Lunge[9]). Nach Ihnen ist die Methode von Ulsch die empfehlenswertheste unter allen.

J. L. B. v. d. Marck[10]) erklärt die Methode zur Bestimmung der *Salpetersäure* im *Trinkwasser* für völlig unsicher, bei welcher

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 290; Gazz. chim. ital. 22b, 635. — [2]) JB. f. 1884, 1574. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 285. — [4]) JB. f. 1854, 724 f. — [5]) Sill. Am. J. [3] 44, 117. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 101. — [7]) JB. f. 1891, 2431. — [8]) JB. f. 1890, 2400. — [9]) Daselbst, S. 2438. — [10]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 235 (Ausz.); Chem. Centr. 1892b, 56.

der Verdampfungsrückstand mit Phenol und Schwefelsäure behandelt, sodann mit Ammoniak neutralisirt und die entstandene Pikrinsäure colorimetrisch bestimmt wird.

C. Guldenstern Egeling[1]) hält dem gegenüber die Brauchbarkeit der Methode aufrecht.

E. B. Voorhees[2]) berichtete über die Resultate vergleichender *Stickstoffbestimmungen* zahlreicher amerikanischer Chemiker in den gleichen drei Mustern von *Düngemitteln*, welche nur Nitrate, resp. solche neben organischen Stickstoffverbindungen und endlich neben letzteren nur Ammoniumsalze enthielten. Aus den Analysenergebnissen, welche mit der modificirten[3]) Kjeldahl'schen Methode erhalten wurden, folgert Er, dafs letztere zur Bestimmung des Stickstoffs auch in nitrathaltigen Düngern geeignet sei. Bei der für die landwirthschaftlichen Versuchsstationen Nordamerikas officiell vorgeschriebenen, modificirten[3]) Kjeldahl'schen Methode[4]) der Stickstoffbestimmung in nitrathaltigen Düngern räth Er, anstatt 2 g Salicylsäure nur 1 g anzuwenden, sowie ferner die 2 g Zinkstaub durch die gleiche Menge Schwefelzink zu ersetzen. Statt des Quecksilberoxyds wende man das Metall selbst an.

H. J. Wheeler und B. L. Hartwell[5]) erklären bei der Bestimmung der *Phosphorsäure* mit Hülfe von Molybdänsäurelösung den Zusatz einer grofsen Menge von salpetersaurem Ammonium für unnöthig, auch wenn die Fällung aus salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung vorgenommen wird.

B. Moreau[6]) hat versucht, die bei der Fällung der *Phosphor-* und namentlich der *Arsensäure* durch molybdänsaures Ammonium sich darbietenden Unregelmäfsigkeiten aufzuklären und zu beheben. Zu diesem Zwecke hat Er die Verhältnisse festgestellt, in welchen die Salpetersäure, Phosphor- und Arsensäure dem Reagens zugefügt werden müssen. Das Volum der von Ihm adoptirten Molybdänlösung mufs mindestens das Doppelte des-

[1]) Chem. Centr. 1892b, 56. — [2]) Chem. News 65, 99, 111. — [3]) Vgl. JB. f. 1889, 2306 (fünfte Versammlung der Vereinigung amerikanischer officieller Agriculturchemiker). — [4]) JB. f. 1888, 1585 f. — [5]) U. S. Depart. of Agriculture, Bull. Nr. 35, S. 53. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 549.

jenigen der zu untersuchenden Flüssigkeiten betragen, wenn letztere etwa 1 Proc. Phosphor- oder Arsensäure enthält. Es wird $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade unter häufigem Rühren erhitzt, und zwar nach Zusatz von salpetersaurem Ammonium.

O. Förster[1]) vermeidet bei der *Phosphorsäurebestimmung* nach der Molybdänmethode das spätere Niederfallen von Ammoniummolybdat mit dem phosphorsauren Magnesium-Ammonium dadurch, dafs Er die ammoniakalische Flüssigkeit vor Zusatz der Magnesiamixtur etwas erwärmt. Nach dem Erkalten wird stark umgerührt, um eine vollständige Fällung zu erzielen. Zum Auswaschen dient eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Ammonium.

H. C. Babbitt[2]) hob hervor, dafs bei der Bestimmung der *Phosphorsäure* in Gegenwart von arsensauren Salzen die Fällung der ersteren durch Molybdänlösung bei einer 25° nicht überschreitenden Temperatur vorgenommen werden mufs, um ein Mitausfallen von Arsen zu verhüten.

F. Scheiding[3]) hat eine Tabelle veröffentlicht, mit deren Hülfe man, bei Anwendung von 0,5 g Substanz, aus dem Gewichte des pyrophosphorsauren Magnesiums direct den Procentgehalt des Materials an *Phosphorsäure* (Anhydrid) ableiten kann.

H. Neubauer[4]) fand, dafs bei der üblichen *Phosphorsäurebestimmung* das Magnesiumammoniumdoppelsalz in der Glühhitze etwas Phosphorsäureanhydrid ausgiebt, wodurch zu niedrige Gewichtsmengen an pyrophosphorsaurem Magnesium sich ergeben. Er nimmt an, dafs in Gegenwart von viel Ammoniumsalz ein Theil der Phosphorsäure in Form der *Verbindung* $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ niederfalle und dafs letztere beim Glühen zunächst in Ammoniak, Wasser und metaphosphorsaures Magnesium, $Mg(PO_3)_2$, zerlegt werde, welches weiter in Pyrophosphat und Phosphorsäureanhydrid zerfalle. Man soll die Fällung mit Magnesiamixtur in nicht zu concentrirter Lösung ausführen.

J. B. Coleman und J. D. Granger[5]) heben die Nothwendig-

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 109. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 939. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1145. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 45. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 328.

keit hervor, für die volumetrische Bestimmung des *Calciumphosphats* mit Uranlösung die letztere direct auf reines phosphorsaures Calcium und nicht auf Natriumphosphat einzustellen. Ein zu groſser Ueberschuſs an Essigsäure verzögert die Endreaction bei der Titrirung der *Phosphorsäure.*

J. Wagner[1]) beurtheilte abermals[2]) die Leo'sche[3]) Methode zur Bestimmung *freier Säuren (Salzsäure)* neben *sauren Phosphaten* in abfälliger Weise, und zwar auch unter Berücksichtigung der von Leo und Friedheim[4]) erhobenen Einwände.

G. v. Knorre[5]) bestimmt saures und neutrales *pyrophosphorsaures Natrium* neben einander, indem Er zuerst das neutrale Salz durch Titriren mit Salzsäure und Methylorange oder Tropäolin nachweist, da das saure Salz gegen diese Indicatoren neutral reagirt, und darauf die gesammte Pyrophosphorsäure nach Zusatz von Chlorcalcium und Phenolphtaleïn mit Kalkwasser titrit. — Um selbst geringe Mengen von Pyro- neben Metaphosphorsäure nachzuweisen, füge man zur Lösung Zinkvitriol und essigsaures Natrium oder nur Zinkacetat, worauf pyrophosphorsaures Zink niederfällt. Eine Trennung der beiden Säuren läſst sich aber auf diesem Wege nicht erzielen, da stets Zinkmetaphosphat mit dem Pyrosalz niedergerissen wird.

Nach K. Kraut[6]) ist das von Davies[7]) aus essigsaurer Lösung abgeschiedene *phosphorsaure Calcium* nichts anderes als *Dicalciumorthophosphat*, $CaHPO_4 . 2H_2O$. Das durch Eintröpfeln der Lösung von Dinatriumorthophosphat in Calciumchloridlösung erhaltene Calciumphosphat besteht aus obigem Salze mit geringen Gehalten an Tricalciumphosphat.

W. B. Burney[8]) berichtete über abweichende Resultate, welche verschiedene Chemiker in den nämlichen Mustern von *Superphosphaten* und zusammengesetzten *Düngern* nach der für die Versuchsstationen Nordamerikas officiell vorgeschriebenen

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 77; Ber. (Ausz.) 1892, 587. — [2]) Siehe A. Hoffmann, JB. f. 1890, 2582. — [3]) JB. f. 1889, 2552. — [4]) JB. f. 1891, 2422. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 639. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 1. — [7]) JB. f. 1891, 487. — [8]) Chem. News 65, 229.

Methode[1]) zur Bestimmung der *Phosphorsäure* erhalten haben. Daran knüpfte Er kritische Bemerkungen.

Ch. Gibson[2]) machte Mittheilungen über Differenzen bei der Bestimmung der *zurückgegangenen Phosphorsäure* in *Düngern* nach der für die landwirthschaftlichen Versuchsstationen Nordamerikas gültigen Methode[3]). Letztere räth Er abzuändern.

Nach Crispo[4]) ist bei der *Phosphorsäurebestimmung* nach der Citronsäure-Molybdänsäuremethode die Ausbeute an phosphormolybdänsaurem Ammonium keine constante, sondern sie hängt von den relativen Gehalten der Flüssigkeiten an Phosphor-, Molybdän-, Salpeter- und Citronensäure ab. Auch die Zusammensetzung des gelben Niederschlages wechselt je nach den Umständen seiner Erzeugung. Die Methode ist daher zu verlassen.

M. Märcker[5]) stattete im Auftrage des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche einen Bericht ab über die Ergebnisse der nach der Citrat- und Molybdänmethode von Mitgliedern des Verbandes und von Vertretern der Phosphat-Industrie ausgeführten Bestimmungen der löslichen *Phosphorsäure* in *Superphosphaten*. Die Resultate der Bestimmungen nach den beiden Methoden haben recht gut übereingestimmt, aber nach der Citratmethode wurde etwas mehr als nach der Molybdänmethode gefunden, und zwar im ersteren Falle etwas zu viel. — Derselbe berichtete weiter über die directe Bestimmung des *Stickstoffs* im *Chilisalpeter* (l. c. S. 365) und über die Aufschliefsung der *Thomasphosphate* mit Salz- und Schwefelsäure (l. c. S. 371) behufs der *Phosphorsäurebestimmung*. Obiger Verband beschlofs, für die Aufschliefsung der Thomasschlacken die Anwendung der Schwefelsäure zu empfehlen.

N. v. Lorenz[6]) hebt hervor, dafs bei obiger Märcker'schen Citratmethode zur Bestimmung der *Phosphorsäure*, wenn Calciumsalze zugegen sind, stets ein calciumhaltiges Magnesium-Ammoniumphosphat erhalten wird. In Folge dessen ergiebt sich hierbei

[1]) JB. f. 1889, 2306. — [2]) Chem. News 65, 209, 221. — [3]) JB. f. 1889, 2306. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 333. — [5]) Landw. Vers.-Stat. 41, 329. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 629.

ein höherer Phosphorsäuregehalt als nach der Molybdänmethode, obgleich bei ersterer Methode immer etwas phosphorsaures Magnesium-Ammonium durch die grofse Menge Ammoniumcitrat in Lösung gehalten wird. Bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in *Superphosphaten* giebt Märcker's Verfahren sehr gute Resultate. Um aber nach demselben die Phosphorsäure auch in Gegenwart von viel Calcium bestimmen zu können, fällt v. Lorenz das letztere zuvor als Oxalat aus. Er versetzt 5 g der Substanz mit 40 ccm Salzsäure der Dichte 1,105, erwärmt, bis die Masse fein vertheilt ist, giebt 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:1 Vol.) hinzu, kocht bis zur dickbreiigen Consistenz, bringt nach dem Erkalten 250 ccm einer kalt gesättigten Ammoniumoxalatlösung ein, kocht wiederum und giefst langsam 100 ccm einer sauren Ammoniumcitratlösung hinzu, welche im Liter 400 g Citronensäure und 84 g Ammoniak resp. 350 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gewichte 0,905 enthält. Es wird noch etwas gekocht, abgekühlt, auf 500 ccm gebracht und durch trockenes Papier abfiltrirt. 50 ccm des Filtrats versetzt man mit 100 ccm 2,5 procentigen Ammoniaks und fällt wie üblich durch Magnesiamixtur. Die Ergebnisse dieses Verfahrens stimmen gut zu denjenigen der Molybdatmethode. — Beiläufig bemerkt Derselbe, dafs bei der letzteren stets eine frische Molybdänlösung zur Anwendung kommen mufs, da die in alten Flüssigkeiten enthaltenen niedrigeren Oxyde des Molybdäns in den gelben Niederschlag, und später in das Magnesium-Ammoniumphosphat übergehen, welchem letzteren sie durch Waschen mit Ammoniak nicht völlig entzogen werden.

A. Jolles[1]) bestätigt die vorstehenden Angaben betreffs der Ergebnisse der Citrat- und der Molybdatmethode bei der Bestimmung der *Phosphorsäure* in *Thomasschlacken*. — Das gravimetrische Verfahren von H. und E. Albert[2]) giebt stets um einige Zehntel Procente zu hohe Werthe, weil die Kieselsäure nicht völlig abgeschieden wird, indem das Eindampfen der salz-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 516; Chem. Centr. 1892b, 630. — [2]) JB. f. 1891, 2564.

sauren Flüssigkeit nur bis zur Bildung einer dicken Gallerte erfolgt. Bessere Resultate ergeben sich, wenn man 5 g Schlackenmehl mit Wasser befeuchtet, mit 40 ccm Salzsäure von 20° Bé. kocht, zur Trockne verdampft, den Rückstand bei 120° trocknet, nach dem Erkalten mit Salzsäure und Wasser aufnimmt, sowie von dem auf 1/2 Liter gebrachten Filtrate 50 ccm mit Citratlösung versetzt, mit Magnesiamixtur ausfällt u. s. w. und wägt. Die Titrirung des phosphorsauren Magnesium-Ammoniums mit Uranlösung in essigsaurer Flüssigkeit ist nicht zu empfehlen.

A. Firby [1]) bestätigte die vorstehenden Angaben von Jolles betreffs der Methode von H. und E. Albert [2]) zur Bestimmung der *Phosphorsäure* in *Thomasschlacken.* Die Citratmethode erklärte Er aber überhaupt für unzuverlässig, da sie zu hohe Werthe ergebe.

O. Förster [3]) erachtet für die Werthbestimmung der *Thomasschlacken* die Citratmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure für ungeeignet, ebenso wie Er die Aufschliefsung mit concentrirter Schwefelsäure verwirft.

H. A. Huston [4]) hat die Wirkung von citronensaurem Ammonium auf hochgrädiges *Aluminiumphosphat* studirt, und zwar mit Rücksicht auf die für die landwirthschaftlichen Versuchsstationen Nordamerikas geltende Vorschrift [5]) zur Bestimmung der *Phosphorsäure* in *Düngern.*

M. Spica [6]) erhitzt *Thomasschlacke* behufs der mafsanalytischen Bestimmung der *Phosphorsäure* mit concentrirter Schwefelsäure, verjagt die letztere nahezu vollkommen, zieht mit absolutem Alhohol aus, wäscht mit solchem nach, dampft ein, neutralisirt in Gegenwart von Phenolphtaleïn mit Natronlauge und bringt die Lösung auf ein bestimmtes Volum. Letztere ist frei von Eisen, Mangan und Aluminium. Zur Titrirung der darin enthaltenen Phosphorsäure dient Eisenalaun und als Indicator Salicylsäure. Die Titrirung wird in der Kälte vorgenommen.

---

[1]) Chem. News 66, 293 (Corresp.). — [2]) JB. f. 1891, 2564. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1596. — [4]) Chem. News 65, 241. — [5]) JB. f. 1889, 2306. — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 8; Gazz. chim. ital. 1892, 117.

C. Arnold und K. Wedemeyer[1]) tadeln an vorstehendem Verfahren die geringe Schärfe der Endreaction bei der Titrirung. Besser werden die Resultate, wenn nach der in der Kälte erhaltenen Rothfärbung aufgekocht und dann bis zum Wiederauftreten der letzteren weiter von der Eisenalaunlösung hinzugefügt wird. Die Verarbeitung der *Thomasschlacken* nach Spica, um in jenen die *Phosphorsäure* zu bestimmen, ist umständlich und liefert viel zu niedrige Resultate.

R. Zimmermann[2]) hat das Metz'sche[3]) Verfahren zur densimetrischen Bestimmung des *Phosphors* im *Roheisen* und *Stahl* vereinfacht. Er verwendet eine 1 procentige Natriumnitratlösung (spec. Gewicht 1,002) und bestimmt ein für alle Male die Gewichte des damit bei verschiedenen Temperaturen gefüllten Pyknometers, um die Gewichtstabelle für g aufzustellen. Der gelbe Molybdänniederschlag wird durch Abhebern von der Fällungsflüssigkeit getrennt, sodann mit der Natriumnitratlösung auf ein Filter gegossen, damit ausgewaschen und mit derselben in das Pyknometer gespült, letzteres mit jener Lösung völlig angefüllt und gewogen. Von dem so gefundenen Gewichte G wird der aus der Tabelle sich ergebende Werth für g abgezogen und die Differenz durch 2 dividirt, um direct den Procentgehalt an Phosphor in Eisen und Stahl zu finden. Von letzteren kommen 5,008 g zur Anwendung und wird die gesammte Lösung zur Phosphorbestimmung verwendet. Das Metall wird in Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2 gelöst, die Flüssigkeit mit Permanganat oxydirt, das ausfallende Hyperoxyd durch Salz- oder Oxalsäure reducirt, sowie die klare Flüssigkeit mit Ammoniumnitrat und viel Molybdänlösung versetzt. Nach einige Minuten dauerndem Schütteln läfst man das phosphormolybdänsaure Ammonium sich absetzen.

C. E. Manby[4]) löst bei der Bestimmung des *Phosphors* in *Eisen*, *Stahl* und *Eisenerzen* das erhaltene phosphormolybdän-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 603. — [2]) Zeitschr. anorgan Chem. 1, 475 (Ausz.); Chem. Centr. 1892, 131; Zeitschr. angew. Chem 1892, 465 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1891, 2447. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 267.

saure Ammonium in Alkalilauge und titrirt in Gegenwart von Phenolphtaleïn mit Salpetersäure zurück[1]). Als Urtitersubstanz dient reines Phosphormolybdat, welches nach einem von Demselben angegebenen Verfahren bereitet wird.

M. Rothberg und W. A. Auchinvole[2]) haben mit vorstehender Methode gute Resultate erhalten. Dabei wurde das von Jenem ausgeführte Wiederauflösen des gelben Niederschlages in Ammoniak, das nochmalige Fällen mit Salpetersäure u. s. w. unterlassen. Die Fällung wurde ausschliefslich mit Kaliumnitratlösung gewaschen.

H. Wdowiszewski[3]) löst *Stahl* behufs der schnellen und genauen Bestimmung des *Phosphors* in Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2, kocht die Lösung mit Permanganat, setzt concentrirte Salzsäure hinzu, erhitzt bis zum Aufhören der Chlorentwickelung, macht ammoniakalisch, löst die Masse in starker Salpetersäure, erwärmt auf 85°, versetzt mit Molybdänlösung, schüttelt fünf Minuten lang heftig, filtrirt im Vacuum, wäscht mit 15procentiger Ammoniumnitratlösung und dann zwei bis drei Mal mit Wasser. Der gelbe Niederschlag wird in titrirtem Ammoniak gelöst und des letzteren Ueberschufs mit Salzsäure in Gegenwart von Lackmus zurücktitrirt.

Ch. Malot[4]) scheidet bei der Bestimmung des *Phosphors* in *Eisen* und *Stahl* die bei der Oxydation des Materials entstandene *Phosphorsäure* zunächst nach der Molybdänmethode ab, löst den gelben Niederschlag in Ammoniak und fällt mit Magnesiamixtur. Das phosphorsaure Magnesium-Ammonium wird gewaschen, in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewichte gelöst und nun die Phosphorsäure mit salpetersaurem Uran titrirt. Hierbei dient als Indicator ein wässeriges Cochenilledecoct, mit welchem Uranoxyd einen grünen Lack giebt[5]). Die salpetersaure Lösung wird nun ammoniakalisch gemacht, sodann mit Salpetersäure wieder leicht angesäuert, mit Natriumacetat und Eisessig versetzt, auf 100°

---

[1]) Vgl. Hundeshagen, JB. f. 1889, 2353. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 424. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 296 (Ausz.); Chem. Centr. 1892b, 56. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 78 (Ausz.); Chem. News 65, 52 (Ausz.). — [5]) Derselbe, JB. f. 1887, 2406; f. 1888, 2536.

erhitzt und ihr so lange von einer neutralen Urannitratlösung hinzugegeben, bis die Rosafärbung der Flüssigkeit einer bläulichgrünen gewichen ist.

J. O. Handy[1]) wäscht bei der Bestimmung des *Phosphors* in *Eisen*, *Stahl* und *Erzen* den gelben Molybdänniederschlag mit Kaliumnitratlösung vollständig aus, löst ihn in titrirter Natronlauge und mifst den Ueberschufs der letzteren mit Salpetersäure in Gegenwart von Phenolphtaleïn zurück. Er oxydirt die salpetersaure Lösung der Metalle mit übermangansaurem Kalium, reducirt die ausgefallenen Manganoxyde durch Kochen mit etwas Rohrzucker, neutralisirt theilweise mit Ammoniak, läfst auf 85° abkühlen, fügt Molybdänlösung hinzu, schüttelt fünf Minuten lang, wäscht zunächst mit 0,1 procentiger Salpetersäure, dann fünf Mal mit 0,1 procentiger Kaliumnitratlösung und schreitet nunmehr zur Titrirung vor. Die Titerstellung der Lauge und der Säure geschieht mit reinem, phosphormolybdänsaurem Ammonium, welches letztere 1,63 Proc. Phosphor enthält. Ein Gehalt von 0,014 Proc. Arsen im Stahl beeinflufste die Phosphorbestimmung nicht.

F. W. Schmidt[2]) hat Sich mit der Frage beschäftigt, ob *Arsen* sich in Form der Wasserstoffverbindung vollständig verflüchtigen lasse. Mittelst käuflichem Zinkstaub war dies der Fall, nicht aber bei der Behandlung von arseniger Säure mit Zink und Salzsäure, sofern nicht zuletzt Zinnchlorür zugesetzt wurde. Das übergegangene Arsen wurde durch Einleiten des Gases in 2 procentige Silberlösung, Fällung des Silberüberschusses durch Chlornatrium und Titriren mit $^1/_{10}$ normaler Jodlösung bestimmt.

P. Lohmann[3]) ersetzt beim Nachweise kleinster Mengen von *Arsen* nach der Gutzeit'schen[4]) Methode das Silbernitrat durch Quecksilberchlorid. Es läfst sich dann das Arsen neben *Antimon* mit aller Schärfe nachweisen. Arsenwasserstoff erzeugt mit Quecksilberchlorid die rothbraune *Verbindung* $AsHg_3Cl_3$,

---

1) Chem. Centr. 1892 b, 185; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 545 (Ausz.); Chem. News 66, 324. — 2) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 353; Chem. News 66, 71, 83. — 3) Chem. Centr. 1892 a, 334; Zeitschr. anal. Chem. 1892, 36 1 (Ausz.). — 4) JB. f. 1888, 2538.

welche beim Contact mit Wasser äufserst leicht in Quecksilber und Arsentrichlorid zerfällt. Bei Gegenwart überschüssigen Quecksilberchlorids zersetzt sich der rothbraune Körper unter Bildung von Arsen und Quecksilberchlorid. Beim Einleiten von *Antimonwasserstoff* in *Quecksilberchlorid*lösung wird letztere bald milchig weifs und es entsteht ein weifser, später grauweifs und schliefslich grauschwarz werdender Niederschlag. Um nun wenig Arsen nachzuweisen und von Antimon zu unterscheiden, soll man Fliefspapier mit einer gesättigten, alkoholischen Auflösung von Quecksilberchlorid wiederholt betupfen und dasselbe über ein Trichterchen spannen, durch dessen Röhre der auf Arsen zu prüfende Wasserstoff eintritt. Bei Anwesenheit von sehr wenig Arsen ergiebt sich auf dem Quecksilbersalzflecke ein gelber Hauch oder eine deutliche Gelbfärbung, welche beim Betupfen mit Wasser allmählich dunkler wird, aber der Wirkung des Alkohols längere Zeit widersteht. Gröfsere Arsenmengen erzeugen einen rothbraunen Fleck, den Wasser graubraun färbt. Sehr verdünnter Antimonwasserstoff verändert den Quecksilberchloridflecken nicht, in weniger verdünntem Zustande färbt er den letzteren braun. Wasser läfst diese Färbung unverändert, mäfsig verdünnter Alkohol bringt sie fast sofort zum Verschwinden. Viel Antimonwasserstoff erzeugt einen grauschwarzen Flecken, welcher der Einwirkung des Alkohols widersteht. In letzterem Falle wird der Nachweis des Arsens unmöglich.

J. B. Nagelvoort[1]) leitet bei der Gutzeit'schen[2]) Probe auf *Arsen* den Wasserstoff auf gepulvertes Silbernitrat, welches sich in einem U-Rohre zwischen Glaswolle befindet. Es läfst sich in dieser Weise die leichteste Gelbfärbung sicher erkennen.

G. Ambühl[3]) empfiehlt für die Aufsuchung des *Arsens* in gerichtlichen Fällen das Verfahren von Kaiser[4]).

C. H. Wolff[5]) wies darauf hin, dafs bei der Aufsuchung des *Arsens* die Ersetzung des Marsh'schen Verfahrens durch die Zersetzung des Arsenwasserstoffs mit Hülfe des Inductions-

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 335. — [2]) JB. f. 1888, 2538. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 456. — [4]) JB. f. 1875, 935. — [5]) Ber. (Ausz.) 1892, 191.

funkenstromes (Klobukow[1]) nur dann gute Resultate liefert, wenn die Stromrichtung des Gases immer die gleiche ist, wie diejenige der Funkenbahn, derart, dafs der Arsenspiegel sich hinter dem negativen Pole abscheidet. Die negative Elektrode ist durch Auflegen eines feuchten Papierstreifens auf die Glasröhre zu kühlen.

A. B. Prescott[2]) berichtete im Anschlusse an die Arbeit Sanger's[3]) über eigene Erfahrungen bei der quantitativen Bestimmung des *Arsens* nach der Methode von Marsh.

J. Landin[4]) fällt bei der Untersuchung von Tapeten, Geweben u. s. w. auf *Arsen* das letztere als Trisulfid aus, welches mit Cyankalium und Soda reducirt wird, um einen Arsenspiegel zu erzeugen.

J. T. Anderson[5]) verfährt folgendermafsen, um *Arsen* von *Antimon* zu unterscheiden. Die nach Marsh erhaltenen Flecken betupft Er mit einem Tropfen Schwefelammonium, läfst verdunsten und bläst Salzsäuredampf darauf. Wenn Antimon vorliegt, so verschwindet der Flecken, dagegen nicht bei Anwesenheit von Arsen.

H. Backström[6]) bringt bei der quantitativen Bestimmung des *Arsens* das letztere in der Form des Pentoxyds zur Wägung, welches bis zur schwachen Rothgluth erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen und an Gewicht einzubüfsen. Das Arsen wird als Sulfid gefällt, letzteres ausgewaschen, mit rauchender Salpetersäure oxydirt, die Lösung in einem Platintiegel verdampft, der Rückstand zur Vertreibung der gebildeten Schwefelsäure stärker erhitzt, aber nicht bis zum Glühen des Tiegelbodens, im Exsiccator erkalten lassen und, wegen der Hygroskopicität des Arsenpentoxyds, rasch gewogen. Sodann löst man das Pentoxyd in Wasser und prüft mit Chlorbaryum auf einen etwaigen Gehalt an Schwefelsäure.

L. K. Frankel[7]) oxydirt behufs der Bestimmung des *Arsens*

---

[1]) JB. f. 1890, 2377. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 758. — [3]) JB. f. 1891, 2449. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 420. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 335. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 663. — [7]) Chem. News 65, 54, 66.

in *Arseniden* die letzteren mit Hülfe des elektrischen Stromes, indem Er sie in einen Nickeltiegel mit geschmolzenem Aetzkali einträgt und dann den Strom agiren läſst. Der Tiegel dient als Anode, ein Platindraht als Kathode. Schlieſslich wird mit Wasser aufgenommen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, ammoniakalisch gemacht und aus dem nunmehrigen Filtrate die Arsensäure durch Magnesiamixtur gefällt. Gegen Ende der Elektrolyse empfiehlt es sich, den Strom zeitweilig umzukehren. Gediegenes Arsen und Auripigment trage man, zur Vermeidung der Verflüchtigung von Arsen, nicht in das geschmolzene, sondern erst in das nahezu wieder erstarrte Kaliumhydrat ein. Bei Vorhandensein allzu groſser Mengen von Salzen fällt das arsensaure Magnesium-Ammonium nicht vollständig nieder. In solchen Fällen scheide man das Arsen zunächst durch Schwefelwasserstoff ab, filtrire, oxydire das Schwefelarsen und fälle darauf mit Magnesiamixtur.

Le Roy W. Mc Cay[1]) hat einen Weg zur Trennung der *Sulfarsensäure* von der *Sulfoxyarsensäure (Orthomonosulftrioxyarsensäure*, H_3AsO_3S) angegeben, welcher darauf gegründet ist, daſs eine kalte Lösung von sulfarsensaurem Alkali beim Ansäuern mit Schwefel- oder Salzsäure sich unter Bildung von Arsenpentasulfid und Schwefelwasserstoff sofort zersetzt, während eine sehr verdünnte, stark abgekühlte Lösung von sulfoxyarsensaurem Salz bei schwachem Ansäuern die Sulfoxyarsensäure unverändert abspaltet. Die eiskalte Lösung bleibt im letzteren Falle stundenlang klar und wird durch Spuren von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt. Um nun die Trennung der beiden Säuren auszuführen, wird die eiskalte Lösung der Salze mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, das Gefäſs durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz weiter gekühlt und ein stürmischer, filtrirter Luftstrom circa 15 Minuten lang hindurch geleitet, um den frei gewordenen Schwefelwasserstoff zu verjagen. Man sammelt sodann das Arsenpentasulfid in einem Gooch'schen Tiegel[2]), wäscht es zunächst mit Wasser und darauf mit Alkohol gut aus, trocknet bei 105

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 372. — [2]) JB. f. 1880, 1243.

bis 110°, extrahirt mit Schwefelkohlenstoff, sowie darauf mit absolutem Alkohol, trocknet und wägt. Das kalte, klare Filtrat behandelt man mit Chlor, dampft auf ein kleines Volum ein, bringt in ein Druckfläschchen, setzt ausgekochtes Wasser hinzu und leitet einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff bis zum Auftreten einer Opalescenz ein, worauf die Flasche verstopft und eine Stunde lang ins siedende Wasserbad gestellt wird. Sodann filtrirt man das Arsenpentasulfid ab, wäscht es mit Wasser und absolutem Alkohol, trocknet bei 120° und wägt.

J. Clark [1]) destillirt behufs der Trennung von *Arsen*, *Antimon* und *Zinn* das Gemisch der Sulfide mit Salzsäure und Eisenchlorid, wiederholt noch zwei Mal die Destillation unter Zusatz der concentrirten Säure und fällt aus der übergegangenen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff das Arsen, welches als Trisulfid zur Wägung gelangt. Der Destillationsrückstand wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, das Filtrat mit viel Oxalsäure versetzt und in der Hitze durch Schwefelwasserstoff das Antimon als Trisulfid niedergeschlagen, welches (zinnfrei und nur wenig Schwefel enthaltend) nach geeignetem Waschen bei 130° getrocknet und gewogen wird. Im Filtrate zerstört man die Oxalsäure durch Permanganat in der Hitze, leitet bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein und führt das niederfallende Schwefelzinn, nach dem Auswaschen, durch Glühen in Zinndioxyd über, welches gewogen wird.

Th. Paul [2]) sammelt bei der *Antimonbestimmung* die Sulfide des letzteren und den beigemischten Schwefel in einem Gooch-schen Tiegel [3]) und führt dieselben, nach Rose, durch längeres Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 200 bis 230° in Antimontrisulfid über, welches zur Wägung gelangt. Für die Erhitzung im Kohlensäurestrome hat Er eine *Vorrichtung* angegeben.

A. Carnot [4]) bestimmt das *Antimon* in seinen Erzen durch Lösen in concentrirter Salzsäure und Fällen mittelst Zinn im

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 690 (Ausz.); Chem. Soc. J. 61, 424. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 537. — [3]) JB. f. 1880, 1243. — [4]) Ann. min. [9] 1, 303; Compt. rend. 114, 587; Chem. News 65, 197; Bull. soc. chim. [3] 7, 219.

metallischen Zustande. Die Gegenwart von Eisen oder Zink schadet nicht, Blei würde aber mit dem Antimon niederfallen; ist daher dieses zugegen, so behandelt man die Fällung mit gelbem Schwefelammonium, welches das Antimon in Lösung bringt.

J. Wiesner[1]) hat über den mikroskopischen Nachweis der *Kohle* in ihren verschiedenen Formen (Braunkohle, Rufs, Holzkohle, Steinkohle, Anthracit und Graphit) und über die Uebereinstimmung des schwarzen *Lungenpigments* mit der *Rufskohle* geschrieben.

L. de Saint Martin[2]) schüttelt behufs der Bestimmung kleiner Mengen von *Kohlenoxyd* in der *Luft* die letztere vier Mal mit Kupferchlorürlösung aus, erhitzt sodann die letztere unter Evacuation des absorbirten Gases und bestimmt das Kohlenoxyd durch Explosion des Gases mit Sauerstoff.

J. Habermann[3]) wendet als empfindliches Reagens auf *Kohlenoxyd* eine ammoniakalische Silberlösung an, welche beim Durchleiten jenes Gases schwarzes Silber absetzt, während gleichzeitig Kohlensäure entsteht. Die Reaction ist sehr empfindlich und gestattet, in Folge der eintretenden Braunfärbung, noch den Nachweis von 0,1 Vol.-Proc. Kohlenoxyd in der *Luft*.

H. Le Chatelier[4]) hat über die Analyse der *Gase schlagender Wetter* geschrieben.

A. H. Gill[5]) hat für die Bestimmung der *Kohlensäure* der *Luft* in Gebäuden die Pettenkofer'sche[6]) Methode abgeändert.

G. Patein[7]) bedient sich des Phenolphtaleïns, um *Mono-* in *Dicarbonaten* aufzusuchen. Die letzteren bleiben dabei ohne Wirkung auf den Indicator, während die Monocarbonate ihn röthen. Diese lassen sich durch Titriren mit verdünnten Säuren auch quantitativ bestimmen.

Nach W. P. Barba[8]) läfst sich der schwammige *Kohlenstoff*, welcher bei der Behandlung des *Eisens* und *Stahls* mit Kupferammoniumchlorid hinterbleibt, stets leicht abfiltriren, wenn man

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 371. — [2]) Compt. rend. 114, 1006. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 324. — [4]) Ann. min. [9] 2, 469. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 939. — [6]) JB. f. 1857, 132; f. 1862, 562. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 920. — [8]) Daselbst 1892b, 58.

die Flüssigkeit abdecantirt und dann dem Rückstande aufgeschlemmten Asbest hinzufügt. — Derselbe [1]) verwendet den Asbest ferner, um bei der Bestimmung des *Mangans* im *Eisen* das Abfiltriren der *Kieselsäure* zu erleichtern.

H. v. Jüptner [2]) empfahl wiederholt [3]), bei der Wiborgh-schen [4]) gasvolumetrischen Bestimmung des *Kohlenstoffs* im *Eisen*, die Gasvolume mit Hülfe der Lunge'schen [5]) Tabelle, welche Er erweiterte, auf eine bestimmte Temperatur und auf normalen Barometerstand zu reduciren. Er gab einige Modificationen des Verfahrens an, auf welche verwiesen sei.

H. Rubricius [6]) hat die von Vogel [7]) vorgeschlagene Modification des Wiborgh'schen [8]) *Apparates* zur Bestimmung des *Kohlenstoffs* im *Eisen* weiter abgeändert.

F. W. Clarke [9]) besprach die fractionirte Analyse von *Silicaten*, um der letzteren wahre Constitution kennen zu lernen.

L. Archbutt [10]) schmilzt *Thon*, um darin die gesammte *Kieselsäure* zu bestimmen, mit Kaliumnatriumcarbonat, nimmt mit Wasser auf, verdampft mit überschüssiger Salzsäure, trocknet bei 150°, löst mit verdünnter Salzsäure auf, filtrirt die Kieselsäure ab und wäscht sie, worauf das Filtrat mit Schwefelsäure abgeraucht, mit verdünnter Salzsäure neuerdings aufgenommen, der Rest von Kieselsäure ebenfalls abfiltrirt und gewaschen wird. Die gesammte Kieselsäure wird geglüht und gewogen, sodann darin der durch Flufssäure in Gegenwart von Schwefelsäure nicht zu verflüchtigende Antheil bestimmt, welcher in Abrechnung zu bringen ist.

R. Sachsse und A. Becker [11]) fanden, dafs *Kaolin* durch schwaches Glühen in verdünnter Salzsäure leicht löslich wird. Dieses Verhalten kann zur Bestimmung des Kaolins in *Ackererden* benutzt werden, indem man zunächst letztere direct mit verdünnter Salzsäure behandelt, die hydratische Kieselsäure durch

[1]) Chem. Centr. 1892b, 179; Chem. News 65, 101. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 237. — [3]) JB. f. 1888, 2541. — [4]) JB. f. 1887, 2414. — [5]) ? Vgl. JB. f. 1885, 2004; f. 1890, 2444. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 819. — [7]) JB. f. 1891, 2584. — [8]) JB. f. 1887, 968. — [9]) Chem. Centr. 1892a, 604; Chem. News 65, 188, 199. — [10]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 215. — [11]) Landw. Vers.-Stat. 40, 245.

Kalilauge auszieht und den Rückstand wägt. Wenn darauf der gleiche Versuch mit der schwach geglühten Erde ausgeführt wird, so wird sich, bei Gegenwart von Kaolin, ein geringerer Rückstand ergeben. Aus dem Unterschiede der in beiden Fällen erhaltenen Rückstände läfst sich die Menge des vorhandenen Kaolins ableiten.

F. Tschaplowitz[1]) behandelte in ausführlicher Weise die Bestimmung von *Thon* und *Sand* im *Erdboden*.

J. C. Chorley[2]) machte Mittheilungen über die Analyse von *Schlacken* metallischen Aussehens, welche von der Fabrikation des Phosphors in elektrischen Oefen herstammten und aus Eisen, Phosphor und Silicium bestanden, indem sie etwa den *Formeln* Fe_4PSi_2 und Fe_3PSi entsprachen.

M. Peligot[3]) hat die Löslichkeit von *Kalium-* und *Natriumplatinchlorid* in Alkohol von verschiedener Stärke, sowie in Aether-Alkohol und Methylalkohol bestimmt.

F. A. Gooch und T. S. Hart[4]) haben über den Nachweis und die Bestimmung des *Kaliums* durch *Spectralanalyse* geschrieben.

W. Wense[5]) machte weitere[6]) Mittheilungen über die Bestimmung des *Kaliums* als Perchlorat. Das letztere mufs in möglichst grobkörniger Form abgeschieden werden. Um dies zu erreichen, wird die Flüssigkeit vor dem Zusatze der Ueberchlorsäure erhitzt. Wenn viel freie Salzsäure zugegen ist, so wird diese vor dem Hinzufügen der Ueberchlorsäure durch Verdampfen zur Trockene ausgetrieben, worauf man mit wenig Wasser aufnimmt und zur Behandlung mit Ueberschlorsäure vorschreitet.

A. F. Hollemann[7]) hat über die Lindo-Gladding'sche[8]) Methode zur Bestimmung des *Kaliums* geschrieben.

G. F. Payne[9]) hat über die Bestimmung des *Kaliums* in *Kunstdüngern* eine Abhandlung gebracht.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 487. — [2]) Chem. News 65, 301. — [3]) Monit. scientif. [4] 6b, 872. — [4]) Chem. News 65, 22, 32. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 233. — [6]) JB. f. 1891, 2465. — [7]) Chemikerzeit. 1892, 1920. — [8]) Vgl. diesen JB., S. 2529. — [9]) Chem. News 66, 251, 263.

Die Vereinigung nordamerikanischer officieller Agriculturchemiker[1]) hat Normen für die Bestimmung des *Kaliums* in *Düngern* aufgestellt. Es wurde die Lindo'sche[2]), von Gladding[3]) modificirte Methode, welche an citirter Stelle beschrieben ist, neben sogenannten alternativen Verfahrungsweisen adoptirt. — Um nach jener Methode das Kalium in *Superphosphaten* zu bestimmen, werden 10 g der letzteren mit Wasser gekocht, um dann etwas überschüssiges Ammoniak und oxalsaures Ammonium hinzuzufügen, auf 500 ccm zu bringen, nunmehr 50 ccm des Filtrates fast zur Trockne abzudampfen, mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:1) völlig zu verdampfen und den Rückstand zur Rothgluth zu erhitzen. Letzterer wird in heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit 5 ccm einer 2 procentigen Kochsalzlösung und mit überschüssigem Platinchlorid zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, sodann wiederholt mit einer von Kaliumplatinchlorid in der Kälte gesättigten, 20 procentigen Salmiaklösung, sowie schliefslich abermals mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. — Von technischem *Chlorkalium* werden 0,5 g in wässeriger Lösung mit Chlorplatin und etwas Salzsäure verdampft, sodann wird, wie vorstehend, weiter verfahren. Von *Kaliumsulfat*, *Kainit* u. s. w. wird die Lösung aus 0,5 g des Musters mit 0,25 g Kochsalz, einigen Tropfen Salzsäure und überschüssiger Platinchloridlösung verdampft, worauf in der obigen Weise weiter operirt wird, derart, dafs das Auswaschen mit Alkohol und mit der Kaliumplatinchlorid enthaltenden Salmiaklösung hier noch sorgfältiger zu geschehen hat. — Um das Kalium in *organischen Substanzen* zu bestimmen, verasche man 10 g der letzteren in Gegenwart concentrirter Schwefelsäure und verfahre weiter in der oben angegebenen Weise. — Für die sogenannten alternativen Methoden koche man 10 g des Düngers mit Wasser, bringe nach dem Erkalten auf 1 Liter, erhitze 50 bis 100 ccm des Filtrates mit etwas überschüssigem Chlorbaryum, sowie mit Aetzbaryt, wasche den Niederschlag vollständig aus, versetze das

---

[1]) Chem. News 66, 5. — [2]) JB. f. 1881, 1179. — [3]) JB. f. 1886, 1928.

Filtrat mit 1 ccm starker Ammoniaklösung und darauf mit überschüssigem, kohlensaurem Ammonium, erhitze, setze 0,75 g festes Ammoniumoxalat hinzu, filtrire, wasche, verdampfe zur Trockne und verjage vorsichtig alles Flüchtige. Die concentrirte Auflösung des Rückstandes wird, nach dem Filtriren und dem Ansäuern durch Salzsäure, in der obigen Weise mit Platinchlorid behandelt.

F. Jean und Trillat [1]) ziehen *Kunstdünger* zur Bestimmung des *Kaliums* mit Wasser aus, setzen etwas überschüssiges Aetznatron hinzu, verjagen das Ammoniak, säuern mit Salzsäure an, fügen Platinchlorid hinzu, dampfen zur Syrupdicke ein, ziehen mit Aether-Alkohol aus und bestimmen im Rückstande das Platin durch Reduction mit Formaldehyd in Gegenwart von wenig Natronlauge u. s. w.

J. Quincke [2]) berichtete über gasvolumetrische *Alkalimetrie* und über die Anwendung des *Ferricyankaliums* in der *Gasometrie*. Die Reaction $K_6Fe_2(CN)_{12} + 2KOH + H_2O_2 = 2K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O + 2O$ läfst sich zur gasvolumetrischen Bestimmung des Ferricyankaliums in alkalischer Flüssigkeit, sowie des *Wasserstoff-* und *Baryumhyperoxyds*, der fixen *freien Alkalien*, auch des *Aetzbaryts* verwerthen, endlich zur Bestimmung solcher Körper, welche, wie *Traubenzucker*, *arsenige Säure* und *Antimonoxyd*, sich durch Ferricyankalium oxydiren lassen. Die Analysen werden mit Hülfe eines Azotometers ausgeführt. Betreffs der näheren Ausführung der einzelnen Bestimmungen sei auf das Original verwiesen.

Vizern's [3]) Verfahren zur Untersuchung der *Alkalidicarbonate* auf *Monocarbonat* besteht darin, dafs man zunächst in 3,1 g der Substanz das Alkali unter Anwendung von Helianthin als Indicator mit Säure titrirt, sodann weitere 3,1 g in Wasser löst, mit 15 ccm einer 20procentigen alkoholischen Natronlösung versetzt, auf 100 ccm verdünnt und in je 50 ccm der Flüssigkeit einerseits in Gegenwart von Helianthin das Gesammtalkali und anderer-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 228. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 1. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 993.

seits nach Zusatz von 20 ccm einer 25 procentigen Chlorbaryumlösung das kaustische Alkali mit Schwefelsäure in Gegenwart von Phenolphtaleïn bestimmt. Die Differenz dieser beiden Bestimmungen ergiebt das nach Behandlung mit alkoholischer Natronlauge vorhandene neutrale Carbonat. Die Alkalinität des letzteren mufs bei reinem Dicarbonat das Doppelte der ursprünglichen betragen. Eine Differenz zeigt das schon als neutrales Carbonat anfangs vorhandene Alkali an.

F. A. Gooch und J. H. Phinney[1]) machten Mitheilungen über die quantitative Bestimmung des *Cäsiums* mit Hülfe des *Spectralapparates.*

Dieselben[2]) berichteten über die Bestimmung des *Rubidiums* mit dem *Spectroskope.*

D. Vitali[3]) fällt zur Bestimmung der *alkalischen Erden* und einiger anderer *Metalle* mit einer titrirten Sodalösung aus, wobei Phenolphtaleïn als Indicator dient. Die zu untersuchenden Lösungen müssen selbstredend neutral reagiren. Die Methode kann umgekehrt auch dienen, um kohlensaure Alkalien mit Hülfe von Chlorbaryum zu titriren.

R. B. Riggs[4]) bedient sich zur Trennung des *Chlormagnesiums* von den *Chloriden* des *Natriums* und *Kaliums* der Unlöslichkeit der letzteren beiden Salze in Amylalkohol, während von diesem das wasserfreie Chlormagnesium aufgenommen wird.

H. Schjerning[5]) verfährt folgendermafsen, um in *Schiefsbaumwolle* die zugesetzten Oxyde von *Calcium* und *Magnesium* zu bestimmen. 3 bis 5 g des Explosivstoffs werden in der aus der Originalarbeit zu ersehenden Weise verascht, und der Rückstand nach starkem Glühen gewogen. Letzterer wird in überschüssiger $^1/_{10}$-Normalsalzsäure gelöst, die Lösung nach Zusatz von etwas Salmiak und Lackmus mit etwas überschüssigem $^1/_{10}$-Normalalkali versetzt, der abfiltrirte Niederschlag geglüht und gewogen (Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure), sodann das

---

[1]) Sill. Am. J. [3] **44**, 392. — [2]) Chem. News **66**, 264, 284. — [3]) Chem. Centr. **1892** b, 58. — [4]) Sill. Am. J. [3] **44**, 103. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. **1892**, 283.

Filtrat mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure genau neutralisirt. Aus dem wahren Verbrauche der Summe der Oxyde von Calcium und Magnesium an Normalsäure wird die Menge der beiden einzelnen Metalle durch Berechnung abgeleitet.

M. Krüger[1]) bestimmt geringe Mengen *Calcium* durch Ausfällen als Oxalat und Titrirung der Oxalsäure in letzterem mit Permanganat.

A. Gassend[2]) verascht zur Bestimmung des *Calciums* in *Superphosphaten* 1 g der letzteren, löst in heifser, verdünnter Salzsäure, fügt Ammoniak bis zur bleibenden Fällung hinzu, erhitzt zum Sieden, säuert mit Essigsäure an, läfst erkalten und bringt auf 200 ccm. Vom Filtrate werden 50 ccm mit oxalsaurem Ammonium gefällt, worauf man auf 100 ccm bringt und im nunmehrigen Filtrate den Oxalsäureüberschufs mit Kaliumpermanganat titrirt.

A. F. Hollemann[3]) verfährt folgendermafsen zur Bestimmung des *Calciums* in *Thomasphosphaten.* 10 g der letzteren werden mit 100 ccm concentrirter Salzsäure eine halbe Stunde lang gekocht, worauf man auf 500 ccm bringt und 50 ccm des fast kieselsäurefreien Filtrates, nach dem Einengen, mit neutralem Kaliumoxalat in der Hitze ausfällt, sowie das oxalsaure Calcium wäscht. Letzteres wird sodann in Salzsäure gelöst (etwa 15 ccm der concentrirten Säure) und das Filtrat nebst den Waschwässern auf circa 25 ccm verdampft, worauf man 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) und 150 ccm 96 procentigen Alkohol hinzufügt. Nach dreistündigem Stehenlassen wird das niedergefallene Calciumsulfat abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

P. E. Browning[4]) trennt *Strontium* von *Calcium* durch Behandeln der *Nitrate* mit siedendem Amylalkohol, welcher das salpetersaure Calcium auszieht. Behufs der quantitativen Bestimmung wird das abgeschiedene salpetersaure Strontium bei

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **16**, 445. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 345. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1471. — [4]) Sill. Am. J. [3] **43**, 50, 386; **44**, 462; Chem. News **65**, 271, 282.

150° getrocknet und gewogen, während man das Filtrat verdampft, das Calciumnitrat durch Verdampfen mit Schwefelsäure in das Sulfat verwandelt, letzteres mäfsig glüht und wägt. Da etwas Strontiumnitrat gelöst bleibt, so findet man eine Spur Strontium zu wenig und eine geringe Menge Calcium zu viel.

Nach dem gleichen Principe trennt Derselbe[1]) auch das *Baryum* vom *Calcium*.

Derselbe[2]) bedient sich des Amylalkohols ferner, um *Baryum* von *Strontium* zu trennen.

K. P. Mac Elroy und W. D. Bigelow[3]) bedienten Sich der folgenden Beobachtung zum Nachweise von *Strontium* neben *Calcium*. Wenn ein trockenes Gemisch der beiden *Chloride* mit einem Gemenge gleicher Volumina von Aceton und Wasser aufgenommen und nun eine Auflösung von chromsaurem Kalium in 50 procentigem Aceton hinzugefügt wird, so entsteht bei Anwesenheit von Strontium sofort ein pulveriger Niederschlag von wasserfreiem Strontiumchromat; nunmehr ist nach 10 Minuten alles Strontium abgeschieden, während erst nach einigen Stunden Krystalle von chromsaurem Calcium auftreten.

F. Sterba[4]) hat eine Methode zur Analyse von künstlich hergestelltem *Strontianit* veröffentlicht.

G. Reinhardt[5]) schlägt zur Bestimmung des *Strontiumhydrats* in Rückständen der *Melasseentzuckerung* folgendes Verfahren vor. 20 g der feuchten Rückstände werden mit Wasser auf 200 ccm gebracht und damit aufgekocht, sodann das Filtrat alkalimetrisch titrirt, und zwar 100 ccm des letzteren. Es ist eine Correctur für das gleichzeitig in Lösung gehende Calciumhydrat anzubringen.

F. W. Mar[6]) benutzt zur Bestimmung des *Baryums* neben Calcium und Magnesium die sehr geringe Löslichkeit des *Chlorbaryums* in concentrirter Salzsäure, welche Aether enthält, während von solcher Chlorcalcium und Chlormagnesium leicht aufgenommen werden.

---

[1]) Sill. Am. J. [3] **43**, 314; Chem. News **66**, 3. — [2]) Sill. Am. J. [3] **44**, 459. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 424. — [4]) Chemikerzeit 1892, 1355. — [5]) Daselbst, S. 1472, 1520. — [6]) Sill. Am. J. [3] **43**, 521; Chem. News **66**, 154.

A. Grittner[1]) erachtet die Reaction mit chromsaurem Kalium[2]) als die geeignetste, um *Baryum* neben Strontium und Calcium nachzuweisen.

K. und E. Sponholz[3]) fällen die *Thonerde*, falls Lithiumsalze zugegen sein sollten, nicht mit Ammoniak, sondern mit essigsaurem Ammonium in der Hitze. Es gelingt in letzterer Weise viel schneller, einen lithiumfreien Niederschlag zu erhalten, als im ersteren Falle.

C. Glaser[4]) zeigte, dafs die Ausfällung der *phosphorsauren Thonerde* durch Ammoniak zu niedrige und diejenige durch essigsaure Alkalien nur dann richtige Resultate liefert, wenn dieselbe aus völlig neutraler, nicht zu heifser Flüssigkeit erfolgt. Anderenfalls tritt eine theilweise Zersetzung des Aluminiumphosphats, $AlPO_4$ ein. Um nun aus einer Phosphatlösung die Thonerde in Form des phosphorsauren Salzes niederzuschlagen, soll man etwas Methylorange, darauf Ammoniak bis zu kaum noch saurer Reaction und schliefslich Ammoniumacetat hinzufügen, wonach auf 70° erwärmt wird. Es fallen dann *Eisenoxyd*- und *Thonerdephosphat* vollständig nieder, welche nach einer Umfällung, unter Zusatz von etwas phosphorsaurem Natrium, zur Bestimmung geeignet sind. Die nicht zu stark geglühten Phosphate können nach dem Wägen mit reiner Soda geschmolzen werden, sind darauf mit Wasser auszulaugen und heifs abzufiltriren. Im Filtrate ist alles Aluminium, im Rückstande das Eisenoxyd enthalten, welches gewogen werden kann. Die Thonerde läfst sich aus jenem abermals nach der Acetatmethode ausfällen.

W. H. Krug[5]) bespricht in ausführlicher Weise die Bestimmung von *Aluminium* und *Eisen* in Gegenwart von Phosphorsäure (in *Phosphaten*). Er giebt zu diesem Zwecke der unter Seiner Anleitung ausgearbeiteten Methode von K. P. Mc Elroy den Vorzug, welche in Folgendem besteht. Die salpetersaure Auflösung von 1 g der Substanz wird mit Molybdänlösung und

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 73. — 2) JB. f. 1891, 2467. — 3) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 521. — 4) Daselbst, S. 383. — 5) Chem. News **65**, **68**, **78**, 89, 98; Zeitschr. anorg. Chem. 1, 475 (Ausz.).

salpetersaurem Ammonium ausgefällt, sodann das Ganze auf 500 ccm gebracht. Vom Filtrate werden 200 ccm in der Kälte mit Ammoniak vorsichtig übersättigt, worauf man die niedergefallenen Hydrate von Thonerde und Eisenoxyd auswäscht, in Salpetersäure wieder auflöst, nochmals mit Ammoniak in Gegenwart von salpetersaurem Ammonium ausfällt, wäscht, glüht und wägt. Um in den gewogenen Oxyden das Eisen zu bestimmen, kann man jene mit Kaliumdisulfat schmelzen und in dem wässerigen Auszuge das Eisen titriren. — Nach Krug hat J. L. Fuelling mit der vorstehenden Methode auch bei *Erdanalysen* gute Resultate erhalten.

A. Rossel [1]) hat bei Bestimmung des *Aluminiums* im *Handelsaluminium*, einerseits nach Klemp's [2]) Verfahren, andererseits durch Fällung der gebildeten Thonerde mit Ammoniak und Salmiak, sowie Abziehen des Eisenoxyds, Resultate erhalten, welche unter einander gut übereinstimmten, aber zu hoch waren. Es empfiehlt sich daher, nicht das Aluminium selbst, sondern nur die Verunreinigungen zu bestimmen. Um das *Silicium* zu bestimmen, löse man das Metall in 30- bis 40 procentiger Kalilauge, welche kieselsäurefrei sein mufs, übersättige mit Salzsäure und scheide die Kieselsäure durch Verdampfen ab. Das *Eisen* wird durch Behandeln des Aluminiums mit ebensolcher Kalilauge, Uebersättigen mit Schwefelsäure und Titriren mit Permanganat bestimmt.

A. E. Hunt, G. H. Clapp und J. O. Handy [3]) berichteten über die Untersuchung des *Aluminiums*. In letzterem haben Sie als hauptsächlichste Verunreinigungen Silicium, Eisen und Kupfer angetroffen. Es wurde die Bestimmung des gesammten, des graphitartigen und des gebundenen *Siliciums*, des *Eisens*, *Kupfers* und *Aluminiums* erörtert. Weiter sprachen Dieselben über die Bestimmung des *Chroms* im *Chromaluminium*, sowie über die Analyse von *Titanaluminium* zur Ermittelung von *Titan*, *Eisen* und *Silicium*.

---

1) Chem. Centr. 1892a, 410. — 2) JB. f. 1890, 2428. — 3) Chem. News **65**, 223, 235; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 580 (Ausz.).

Ed. Donath[1]) benutzt die Regelsberger'sche[2]) Cyankaliummethode zur Bestimmung des *Aluminiums* im *Ferroaluminium*, resp. zur Bestimmung von *Thonerde* neben Eisenoxyd, nur in der Weise, dafs Er die gesammte Thonerde neben etwas Eisenoxyd ausfällt und dann nochmals die erstere abscheidet. Zur Reduction des Eisenoxyds ist das unterschwefligsaure Natrium mehr zu empfehlen als das Disulfit oder auch Eisendraht.

W. Schöneis[3]) löst *Stahl*, *Ferroaluminium*, *Bronze*, *Kupfer* u. s. w., behufs der Bestimmung des Gehaltes an *Aluminium*, in einer grofsen Platinschale in Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,20, verdampft zur Trockne, glüht, bis alles Nitrat zerstört ist und schmilzt die erhaltenen Oxyde in einer Silberschale mit festem, aluminiumfreiem Aetzkali. Der filtrirte wässerige Auszug wird salzsauer gemacht, sodann mit Ammoniak die Thonerde gefällt u. s. w. Aus der gewogenen letzteren ist die etwa gegenwärtige Kieselsäure durch Fluorwasserstoff zu verjagen.

A. Perrault[4]) hat die Methode von Carnot[5]) zur Bestimmung der *Chromsäure* in Chromaten mit Hülfe von Wasserstoffhyperoxyd modificirt. Es sei auf das Original verwiesen.

L. W. Mc Cay[6]) hebt hervor, dafs, nach dem Schmelzen eines Gemisches von Eisen-, Aluminium- und *Chromoxyd* mit Soda und Salpeter, sowie Ansäuern des gelben, wässerigen Filtrates die frei werdende salpetrige Säure unter Umständen, namentlich beim Erhitzen, eine Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd bewirken kann, so dafs die gelbe Farbe nicht in die röthlichgelbe des Dichromats übergeht, sondern vielmehr eine gräulichblaue Färbung auftritt. Dies ist von Wichtigkeit bei der Aufsuchung des *Chroms*.

J. Clark[7]) beschrieb neue Methoden zur Bestimmung des *Chroms* in *Ferrochrom* und *Stahl*. Das Material wird mit Magnesia und Aetznatron zunächst nur schwach, sodann auf helle Rothgluth erhitzt. Später zieht man mit Wasser aus, behandelt

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 13. — [2]) JB. f. 1891, 2473. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 399 (Ausz.); Zeitschr. anorg. Chem. 1, 475 (Ausz.); Chem. Centr. 1892b, 132. — [4]) Monit. scientif. [4] 6b, 722. — [5]) JB. f. 1889, 2393 f. — [6]) Chem. News 65, 221. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 501.

das nun Ungelöste abermals mit Magnesia-Natron, extrahirt wiederum und wiederholt beide Operationen noch zwei Mal. Die vereinigten vier Auszüge werden mit Wasserstoffhyperoxyd von Mangan befreit, worauf man kocht, das Filtrat mit Schwefelsäure ansäuert, die Chromsäure durch eine gemessene Ferrosulfatlösung reducirt und der letzteren Ueberschufs mit Kaliumpyrochromat zurücktitrirt.

G. Giorgis[1]) erörterte die Bestimmung des *Chroms* in siderurgischen Producten. Das vón Ihm gewählte Verfahren besteht darin, dafs man 10 g der *Eisen-* oder *Stahlarten* in einem Gemische von 3 Vol. Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,13) und 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,14) löst, auf 1 Liter bringt, 250 ccm davon mit Natronlauge übersättigt, mit soviel Permanganat erhitzt, dafs eine rothe Flüssigkeit resultirt, nach dem Erkalten das überschüssige Permanganat durch Wasserstoffhyperoxyd zersetzt und nun auf 500 ccm bringt. 400 ccm des Filtrates, entsprechend 200 ccm der ursprünglichen Lösung, säuert man durch Schwefelsäure an, reducirt die Chromsäure mit schwefliger Säure und engt auf 100 bis 200 ccm ein. In der erhaltenen Flüssigkeit wird das Chromoxyd titrirt, und zwar mit einer Auflösung von 6 g Permanganat, 40 g Potasche und 0,5 g Aetzkali im Liter, welche man jener siedenden Flüssigkeit hinzusetzt. Die Reation ist beendet, wenn die Farbe goldgelb geworden ist. Um *Ferrochrom* zu untersuchen, wurde dasselbe zunächst mit Soda und Salpeter aufgeschlossen u. s. w.

E. Waller und H. T. Vulté[2]) schliefsen *Chromeisenstein* durch Schmelzen mit einem wasserfreien Gemische von Borax (2 Thln.) und Kaliumnatriumcarbonat (3 Thln.) auf. 0,5 bis 1 g des Minerals werden in einem Platintiegel mit 5 bis 6 Thln. des Gemisches geschmolzen, worauf man mit Wasser auslaugt, das Filtrat unter zeitweiligem Zusatze von salpetersaurem Ammonium zur Trockne verdampft, den Rückstand mit etwas Salpetersäure befeuchtet und abermals zur Trockne bringt. Es wird nunmehr mit Wasser und etwas Salpetersäure aufgenommen,

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 451. — [2]) Chem. News 66, 17.

Salzsäure und schweflige Säure hinzugefügt, der letzteren Ueberschufs durch Kochen verjagt, mit Ammoniak neutralisirt, aufgekocht, der gewaschene Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und nochmals durch Ammoniak ausgefällt, geglüht, sowie das erhaltene Chromoxyd gewogen. Der oben erwähnte Zusatz von Ammoniumnitrat dient zur Ueberführung der Alkalicarbonate in Nitrate, zur Abscheidung des etwa gegenwärtigen Mangans in Form des Hyperoxyds und endlich dazu, die Thonerde in heifser, verdünnter Salpetersäure unlöslich zu machen.

J. Jones[1]) schliefst schwer angreifbare, *titanhaltige Mineralien* in folgender Weise auf. 2 g der letzteren erhitzt Er in einer Druckflasche mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:1) zwei Stunden lang auf 200° oder längere Zeit auf eine niedrigere Temperatur.

Denigès[2]) benutzt *unterbromigsaures Natrium* als Reagens auf *Mangan.* Noch in sehr verdünnten Lösungen des letzteren tritt damit in der Kälte ein braunschwarzer Niederschlag von Manganoxydhydrat auf, während beim Kochen Permanganat entsteht. Beim Filtriren über Asbest oder Glaswolle resultirt eine schön carminrothe Flüssigkeit, bei Anwendung von Papier aber eine durch Manganat grün gefärbte.

W. Hampe[3]) behandelte v. Reis[4]) gegenüber abermals[5]) die Bestimmung des *Mangans* nach der Chloratmethode.

Th. Moore[6]) erinnert daran, dafs Er[7]) bereits vor längerer Zeit zur Trennung des *Mangans* von Nickel und Kobalt das von Jannasch und Mac Gregory[8]) angewendete Princip benutzt habe.

Die *Chemiker-Commission*[9]) des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, welche sich mit der Vereinbarung einheitlicher Untersuchungsmethoden für *Eisen* und *Stahl* befafst hatte, erwiderte auf die Angriffe von Hampe[3]) gegen die seiner Zeit von der

---

[1]) Chem. News 65, 8. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 316 (Ausz.). — [3]) Chemikerzeit. 1892, 13. — [4]) JB. f. 1891, 2481. — [5]) Daselbst. — [6]) Chem. News 66, 11 (Corresp.). — [7]) JB. f. 1888, 2553. — [8]) JB. f. 1891, 2486. — [9]) Chem. Centr. 1892a, 604; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 275 (Ausz.). — [10]) Diese Seite, oben.

Commission adoptirte Methode zur *Manganbestimmung* nach dem Chloratverfahren.

H. Rubricius [1]) hat das früher [2]) angegebene Verfahren zur Bestimmung des *Mangans* in Eisen, Stahl, Schlacken und Erzen leicht modificirt.

M. A. v. Reis [3]) löst *Eisen*, um darin das *Mangan* zu bestimmen, in einem Gemisch, welches aus 275 Vol. Wasser, 125 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 nebst 100 Vol. concentrirter Schwefelsäure bereitet wird, und vervollständigt die Oxydation des Kohlenstoffs mit Baryumhyperoxyd. Um Roheisen sehr schnell oder langsam zu oxydiren, dienen unter einander etwas abweichende Operationsweisen beim Auflösen der Proben. Die Behandlung mit dem Hyperoxyde geschieht unter Kochen der Flüssigkeit, wobei auch der Ueberschufs desselben zersetzt wird. Nach dem Verdünnen wird mit Zinkoxydmilch abgestumpft und das Filtrat mit Permanganat titrirt. Wenn des letzteren Lösung vor Licht und Staub geschützt aufbewahrt wird, wofür Derselbe eine einfache *Vorrichtung* empfiehlt, so behält sie längere Zeit ihren Titer unverändert. Es kommen Permanganatlösungen von zwei verschiedenen Stärken (1,91 resp. 9,55 g des Salzes im Liter) zur Anwendung, je nachdem es sich um mehr oder weniger manganreiche Eisensorten handelt.

C. Bastin [4]) verfährt folgendermafsen, um *Mangan* im *Spiegeleisen* und *Ferromangan* zu bestimmen. Die Probe (0,25 bis 1 g) wird mit Salpetersäure (50 ccm) vom spec. Gewichte 1,2 und chlorsaurem Kalium (8 bis 10 g) $^1/_4$ Stunde lang gekocht, worauf man mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit kochendem Wasser auswäscht. Der Rückstand nebst dem Filter wird mit Oxalsäurelösung (100 ccm von 0,63 Proc.) und Schwefelsäure 10 Minuten auf 80° erhitzt, die Flüssigkeit zu einem bestimmten Volume (1 Liter) aufgefüllt, und in einem aliquoten Theile des Filtrates die überschüssige Oxalsäure mit Hülfe von Permanganat (0,6 procentiger Lösung) titrirt.

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 217, 459; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 274. — [2]) JB. f. 1891, 2481. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 604, 672. — [4]) Monit. scientif. [4] 6 b, 639.

G. Vulpius und E. Holdermann[1]) haben Angaben gemacht über die Prüfung von „*Ferrum reductum*“.

Huppert[2]) machte Mittheilungen über die Bestimmung kleiner *Eisenmengen* mit Hülfe von Permanganat, nachdem das Eisenoxyd durch schweflige Säure in Oxydul verwandelt worden ist.

B. Riggs[3]) hebt hervor, dafs bei der Trennung des *Eisens* von *Mangan* und *Calcium* durch Fällung des ersteren aus neutraler Flüssigkeit mit essigsaurem Ammonium ein allzu grofser Ueberschufs an letzterem vermieden werden mufs, um eine Reduction des Eisens zu vermeiden. Für die Fällung des *Mangans* aus ammoniakalischer Lösung durch Brom ist die Gegenwart essigsaurer Salze vortheilhaft. Man verfahre dabei in der Hitze. Es fällt stets etwas Calcium mit dem Mangan nieder, ebenso wie beide in kleinen Mengen mit dem Eisen ausfallen.

J. W. Rothe[4]) gründete ein neues Verfahren zur Trennung des *Eisens* von anderen Elementen auf die leichte Löslichkeit des sublimirten *Eisenchlorids* und auf die Unlöslichkeit des trockenen Nickel- und Kobaltchlorürs in Aether.

M. Schleier[5]) bedient Sich des *Nitroso-β-naphtols* zur Trennung von *Eisen* und *Beryllium*. Man versetzt die salz- oder schwefelsaure Auflösung der beiden Metalle mit Ammoniak, bis ein Niederschlag auftritt, löst diesen vorsichtig in Salzsäure und fällt nun das Eisen durch Essigsäure und Nitroso-β-naphtol. Um das Beryllium zu bestimmen, verjage man die Hauptmenge der Essigsäure durch Verdampfen, verdünne etwas, mache schwach ammoniakalisch, erwärme und glühe die abfiltrirte Beryllerde. Beryllpräparate können durch Nitroso-β-naphtol leicht von Eisen befreit werden.

Basse und Selve[6]) haben Sich ein Verfahren zur elektrolytischen Trennung des *Eisens*, *Kobalts* und *Zinks* von *Nickel* patentiren lassen. Die betreffende neutrale oder schwach saure Lösung wird mit Weinsäure, Citronensäure, Glycerin, Dextrose

---

[1]) Arch. Pharm. 230, 552. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 87. — [3]) Sill. Am. J. [3] 43, 135. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 554; Chem. News 66, 182; Ber. (Ausz.) 1892, 952; Zeitschr. anorg. Chem. 2, 272 (Ausz.). — [5]) Chemikerzeit. 1892, 421. — [6]) Ber. (Ausz.) 1892, 923 (D. R.-P. 64 251).

oder einer anderen organischen Verbindung versetzt, welche die Fällung jener Oxyde durch Alkali verhindert, sodann schwach alkalisch gemacht und elektrolysirt. Bei einer Stromstärke von 0,3 bis 1,0 *Ampère* scheiden sich nur Eisen, Zink und Kobalt an der Kathode ab; alles Nickel bleibt gelöst. Wenn nunmehr so viel Ammoniumcarbonat zugesetzt wird, dafs das freie Alkali in Carbonat übergeht, so fällt bei nochmaliger Elektrolyse das gesammte Nickel aus.

E. F. Smith und Fr. Muhr[1]) fällen *Eisen* aus ammoniakalischer Tartratlösung durch einen Strom, welcher nicht mehr als 3 ccm Gas in der Minute liefert, in der Kälte in Form eines glänzenden, stahlähnlichen, sehr cohärenten Niederschlages.

L. Lapicque[2]) vertheidigt Seine Methode zur colorimetrischen Bestimmung des *Eisens* mit Hülfe von Schwefelcyankalium gegen die Angriffe Riban's[3]). Um sicher zu sein, dafs die Intensität der Rothfärbung der Menge des Eisenoxyds proportional sei, mufs man einen grofsen Ueberschufs von Sulfocyanat zusetzen und die Concentration des letzteren in allen Fällen gleich erhalten. Zur Vergleichung dient ein orangerothes Glas.

J. Riban[4]) verwirft bei dem vorstehenden Verfahren Lapicque's die Anwendung eines gefärbten Glases. Besser würde es sich empfehlen, zum Vergleiche von einer Normaleisenlösung auszugehen. Indessen erachtet Er[3]), dafs die Methode nur annähernde Resultate liefern könne.

L. Lapicque[5]) besprach die Bestimmung kleiner Mengen von *Eisen* in *Organen*, wobei schliefslich das genannte Metall mit Rhodanammonium colorimetrisch bestimmt wird. Er vertheidigt diese letztere Methode gegen Riban's[6]) Einwände und fügt Folgendes hinzu. Gleiche Volumina Flüssigkeit müssen gleich viel Sulfocyanat enthalten. Die Lösung mufs deutlich sauer ein; ein gröfserer Ueberschufs an Säure schadet nicht. Phosphorsäure schwächt in wenig saurer Flüssigkeit die Rothfärbung ab.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 75. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 7, 81. — [3]) JB. f. 1891, 2487. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 7, 81. — [5]) Daselbst, S. 113. — [6]) JB. f. 1891, 2487.

J. Riban[1]) führt fort, die obige Methode von Lapicque abfällig zu beurtheilen.

G. Krüfs und H. Moraht[2]) haben weiter[3]) über die Reaction zwischen *Ferrisalzen* und löslichen *Rhodaniden* berichtet. Sie hatten seiner Zeit gefunden, dafs die spectroskopische Bestimmung des *Eisens* mit Hülfe der Rhodanidreaction keine genauen Resultate giebt. Diesen Angaben schienen die Ausführungen von Lapicque[4]) zu widersprechen, nach welchem sich das Eisenoxyd auf colorimetrischem Wege mit Hülfe von Schwefelcyankalium bestimmen läfst. Indessen arbeitete Letzterer ohne Benutzung des Spectroskops und erhielt brauchbare Resultate nur unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, namentlich bei Anwendung constanter Mengen von Rhodansalz und Wasser.

H. Moraht[5]) hat eine neue Methode zur mafsanalytischen Bestimmung von *Eisenoxyd* angegeben, welche darauf fufst, dafs in saurer Lösung Eisenrhodanid mit Ferrocyankalium unlösliches Berlinerblau liefert, so dafs eine farblose Flüssigkeit resultirt. Um den Endpunkt der Titrirung scharf zu fixiren, schüttelt man mit Aether, welcher das Eisenrhodanid mit rother Farbe auflöst, und fügt so lange von der Blutlaugensalzlösung hinzu, bis der Aether nicht mehr gefärbt erscheint.

A. C. Campbell[6]) führt die Titrirung des *Eisenoxyds* mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung in der Weise aus, dafs Er für jeden Versuch die Zinnchlorürlösung mit Hülfe von Stanniol frisch herstellt und in die siedende Flüssigkeit ein unzureichendes Volum der Ferrisalzlösung, sodann von einer titrirten Eisenchloridlösung so lange einfliefsen läfst, bis die mit einer Spur Kobaltchlorür versetzte Flüssigkeit grün wird. — Bei einem anderen Verfahren führt Er die Reduction mit Hülfe von borsaurem Zinnoxydul aus, von welchem eine gewogene Menge in die siedende Eisenchloridlösung eingetragen wird, um dann den Ueberschufs des Zinnsalzes mit Hülfe einer titrirten Ferrisalz-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 199. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 399. — [3]) JB. f. 1889, 2397; f. 1890, 2476. — [4]) Dieser JB., S. 2541. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 211. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 693 (Ausz.).

lösung zu bestimmen. Auch hier [1]) dient Kobaltchlorür als Indicator.

J. Parry und J. J. Morgan [2]) begannen eine ausführliche Abhandlung über die Analyse von *Eisen* und *Stahl*, von welcher bis jetzt nur die Einleitung an citirter Stelle zum Abdrucke gelangt ist.

Der englische Ausschufs des Comités für die Herstellung und Untersuchung internationaler Leitproben für *Eisen* und *Stahl* [3]) hat die Resultate seiner Studien über vier Leitproben veröffentlicht [4]). Es handelt sich um die Bestimmungen von *Kohlenstoff*, *Silicium*, *Schwefel*, *Phosphor* und *Mangan*.

L. Schneider [5]) machte Angaben über die Untersuchung des *Stahls*. — Das *Mangan* desselben wird in den Stahlwerken vielfach durch Oxydation der heifsen salpetersauren Lösung mit Bleihyperoxyd und Titriren der entstehenden Uebermangansäure mit Wasserstoffhyperoxyd bestimmt. Bei richtiger Ausführung giebt das Verfahren gute Resultate. Das Bleihyperoxyd führt das Mangan in der Hitze sofort vollständig in Uebermangansäure über. Wenn man nunmehr, unter häufigem Umschwenken, sofort rasch abkühlt und durch Asbest filtrirt, so liefert die Titration sehr genaue Resultate, nicht jedoch, wenn die salpetersaure Lösung 10 bis 15 Minuten mit dem Bleihyperoxyd gekocht wird. — Zur Auflösung von *Chromstahl* ist verdünnte Schwefelsäure (1:10) besser geeignet als Salpetersäure. Nach der Auflösung füge man Salpetersäure hinzu, um das Eisenoxydul zu oxydiren, und koche $^1/_4$ Stunde lang mit Bleihyperoxyd, um das Chromoxyd in Chromsäure zu verwandeln. In Gegenwart von Mangan setze man schliefslich nochmals Bleihyperoxyd hinzu und koche kurze Zeit auf. Das Filtrat wird mit titrirter Eisenvitriollösung reducirt und der letzteren Ueberschufs mit Permanganat gemessen, um so die vorhandenen Mengen von Chromsäure und Uebermangansäure

---

[1]) Derselbe, JB. f. 1888, 2548. — [2]) Chem. News 66, 228. — [3]) JB. f. 1889, 2398; f. 1890, 2418; f. 1891, 2487. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 653 (Ausz.). — [5]) Chem. Centr. 1892a, 336, 1008; 1892b, 759; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 274 (Ausz.), 466 (Ausz.); Zeitschr. anorg. Chem. 1, 257 (Ausz.); 3, 84 (Ausz.).

zu erfahren. Man kann sodann einen anderen Theil der oxydirten Flüssigkeit alkalisch machen und kochen, wobei die Uebermangansäure schnell zersetzt wird. Im Filtrate wird die Chromsäure bestimmt. Es läfst sich derart die Menge des *Chroms* und des *Mangans* berechnen. — Um das *Aluminium* im Stahl zu bestimmen, resp. zur Trennung der *Thonerde* vom *Eisen*, fälle man das letztere aus ammoniakalischer tartrathaltiger Lösung durch Schwefelammonium, verdampfe einen aliquoten Theil des Filtrates mit concentrirter Salzsäure zur Trockene, verasche, verjage etwa gegenwärtige Kieselsäure mit Hülfe von Schwefel- und Flufssäure, schmelze den Rückstand mit Soda, koche mit Schwefelsäure und fälle die Thonerde durch Ammoniak. In der schwefelsauren Lösung der letzteren kann man eventuell mit Wasserstoffhyperoxyd auf *Titansäure* prüfen und deren Menge aus der Gelbfärbung colorimetrisch bestimmen. Falls beim Aufschliefsen der Thonerde mit Soda eine gelbe Schmelze resultiren sollte, so ist auf *Vanadinsäure* zu prüfen.

A. E. Barrows und Th. Turner[1]) behandeln *Schmiedeeisen* behufs Bestimmung der darin enthaltenen *Schlacke* mit einer Auflösung von Kupfervitriol und Chlornatrium unter häufigem Umrühren, und zwar eine halbe Stunde lang in der Kälte. Der abfiltrirte Rückstand wird bis zur völligen Extraction des abgeschiedenen Kupfers mit der kalten Lösung digerirt, worauf man das Unlösliche sammelt, wäscht, glüht und wägt.

G. Mariani und E. Tasselli[2]) haben gezeigt, dafs die alte Methode zur Bestimmung des *Eisenoxyds* und der *Thonerde* durch Fällung derselben in Gegenwart von Phosphorsäure mittelst annähernden Neutralisirens mit Ammoniak, Zusatz von essigsaurem Ammonium und Kochen gute Resultate, z. B. bei der Analyse von *Phosphaten*, geben kann, wenn man das Verfahren etwas abändert, unter Anderem nicht mit siedendem Wasser auswäscht, welches letztere etwas phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde auflöst, sowie auch beide etwas zersetzt[3]). Der Niederschlag

[1]) Chem. Soc. J. **61**, 551. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. **23**, 31. — [3]) Vgl. F. Sestini, JB. f. 1875, 934.

mufs wieder gelöst und nochmals ausgefällt werden. Er soll aus möglichst schwach essigsaurer Lösung erzeugt werden, und zwar in der Kälte und in Gegenwart von überschüssigem phosphorsaurem Ammonium, mit welchem letzteren man auch auswäscht.

B. H. Gibbins[1]) empfiehlt, bei der Bestimmung von *Eisenoxyd* und *Thonerde* in Phosphaten nach Glaser's[2]) Methode, das schwefelsaure alkoholische Filtrat vom Gypse vor dem Eindampfen schwach alkalisch zu machen. Schliefslich werden phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde durch Ammoniak niedergeschlagen.

H. N. Warren[3]) erhitzt *Ferrochrom* behufs der Aufschliefsung zur Analyse mit concentrirter Schwefelsäure, bis Dämpfe von letzterer entweichen, fügt etwas Salzsäure hinzu, verdünnt, filtrirt von der Kohle ab und bringt auf ein bestimmtes Volum. In einem aliquoten Theile des letzteren wird das *Eisen* mit Kaliumdichromat titrirt, aus einem anderen das Chrom mit dem Eisen als Oxydhydrate gefällt, welche letzteren als Oxyde gewogen werden. Vom erhaltenen Gewichte wird das zuvor bestimmte, hier als Oxyd zu berechnende Eisen abgezogen, ebenso wie das etwa gegenwärtige Manganoxyd und die Thonerde, um die Menge des Chromoxyds und somit diejenige des *Chroms* in der Legirung zu finden.

A. Ziegler[4]) berichtete über die Bestimmung des *Chroms* im *Chromstahl* nach vier verschiedenen Methoden.

Syssoyeff[5]) führte in folgender Weise die Bestimmung des *Nickels* auf gasvolumetrischem Wege aus. Er führte letzteres in Kaliumnickel*cyanid* über, versetzte die Lösung mit Kalilauge, fällte durch Chlorgas Nickelsesquioxydhydrat aus, sammelte dieses über Asbest und behandelte es mit einer stark sauren Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd. Dabei trat nach der Gleichung $Ni_2O_3 + H_2O_2 = 2\,NiO + H_2O + O_2$ Sauerstoff aus, dessen Volum im Lunge'schen[6]) Gasvolumeter gemessen wurde. Es

---

[1]) Chem. News 65, 51. — [2]) JB. f. 1889, 2388. — [3]) Chem. News 65, 186. — [4]) Dingl. pol. J. 285, 140. — [5]) Monit. scientif. [4] 6b, 865. — [6]) JB. f. 1891, 2585.

ist an den Resultaten eine kleine Correctur für die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasserstoffhyperoxyd anzubringen. Eisen mufs vor der Ausführung der Bestimmung beseitigt werden, wozu Derselbe Moore's [1]) Verfahren verwendete.

S. H. Emmens [2]) hat über *Nickelanalyse* geschrieben.

A. Ziegler [3]) gründete ein neues Verfahren zur Bestimmung des *Nickels* im *Nickelstahl* auf die Eigenschaft des borsauren Ammoniums, aus stark ammoniakalischer Lösung fast alles Eisen, Mangan, Aluminium und ähnliche Metalle von Nickel und Kupfer zu trennen, von welchem letzteren im Nickelstahle nur Spuren vorhanden sind. Man löse den letzteren in Königswasser, verdampfe zur Trockne, nehme mit salzsäurehaltigem Wasser auf und giefse das Filtrat langsam, sowie unter Umrühren, in ein siedendes Gemisch von borsaurem Ammonium und Ammoniak ein, filtrire, wasche den Niederschlag einmal mit concentrirtem Ammoniak und dann vollständig mit kaltem Wasser. Aus dem Filtrate wird das Nickel durch Kali- oder Natronlauge gefällt.

F. J. Hambley [4]) gab genau an, wie bei Gauhe's [5]) Methode zum Nachweise von *Nickel* neben Kobalt zu verfahren sei.

L. Lafay [6]) benutzt zum Nachweise des *Nickels* neben Kobalt die Eigenschaft des letzteren, aus ammoniakalischer Flüssigkeit durch Kaliumdichromat gefällt zu werden. Im Filtrate erzeugt 30 procentige Potaschelösung bei Anwesenheit von Nickel einen grünlichen Niederschlag.

W. J. Karslake [7]) verfährt folgendermafsen, um *Kobalt* mafsanalytisch zu bestimmen. Das abgeschiedene Kaliumkobaltnitrit wird mit Kalilauge gekocht, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, das Filtrat mit einem gemessenen Volum titrirter Permanganatlösung bis zur Violettfärbung versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert, mit überschüssigem Permanganat versetzt, stark sauer gemacht, auf 80° erhitzt und nunmehr der Ueberschufs an Permanganat mit titrirter Oxalsäurelösung zurückgemessen. Aus dem wahren

---

[1]) JB. f. 1887, 2430. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 1035 (Ausz.). — [3]) Dingl. pol. J. 285, 143. — [4]) Chem. News **65**, 289. — [5]) JB. f. 1866, 807. — [6]) Chem. Centr. 1892 b, 426. — [7]) Daselbst, S. 852.

Verbrauche an übermangansaurem Kalium ergiebt sich die Menge der im vorhandenen Kaliumkobaltnitrit enthaltenen Menge salpetriger Säure und somit die Menge des Kobalts selbst.

Th. Moore[1]) gab zwei Methoden an zur Bestimmung des *Kobalts* in *Manganerzen*, von welchen Verfahren das eine sehr rasch ausführbar ist. — Bei der ersteren, genaueren, aber nicht so schnellen Methode werden 2 g des Erzes 15 bis 20 Minuten lang mit 4 bis 5 g Kaliumdisulfat über der Bunsen'schen Lampe erhitzt, worauf man von Zeit zu Zeit etwas Ammoniumcarbonat einträgt und weiter erhitzt, bis nur noch wenig Schwefelsäureanhydrid austritt. Sodann giefst man die Schmelze auf eine blanke Metallplatte aus, kocht sie mit etwa 400 ccm siedenden Wassers, filtrirt und wäscht. Im Filtrate ist alles Kobalt und Nickel enthalten. Es wird erhitzt, mit 30 ccm Essigsäure versetzt und ein schneller Strom von Schwefelwasserstoff in die siedende Flüssigkeit geleitet, worauf man etwa 50 ccm einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Ammonium hinzufügt. Der erhaltene schwarze Niederschlag besteht lediglich aus den Sulfiden des Nickels und Kobalts, welche gewaschen und bei möglichst niedriger Temperatur geröstet werden. Man löst das Product in wenig Salzsäure, verdampft mit Schwefelsäure, nimmt mit Wasser auf und elektrolysirt die ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit. Nachdem so die Gesammtmenge der beiden Metalle bekannt ist, löst man sie auf und trennt sie von einander, wobei am besten das Kobalt als phosphorsaures Kobalt-Ammonium abgeschieden wird. — Bei der anderen Methode kommt die Thatsache in Betracht, dafs Kobalt in Gegenwart von citronensaurem Ammonium und Ammoniak aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, während sich Mangan unter solchen Umständen nicht ändert, obgleich dasselbe bei Abwesenheit des Citrates ebenfalls Sauerstoff absorbirt. Auf dies Princip ist ein gasvolumetrisches Verfahren begründet. Das Kobaltoxydul geht in das Oxyd Co_2O_3 über, wobei 0,0105 g Kobalt 1 ccm Sauerstoff von 0° und unter 760 mm Luftdruck entspricht. Man verdampft 2 g des Erzes mit Salzsäure zur Trockne, fügt

[1]) Chem. News 65, 75.

3 g Citronensäure, gelöst in 3 bis 4 ccm Ammoniak, hinzu, macht eventuell durch Salzsäure deutlich sauer, erhitzt, läfst erkalten und bringt die Flüssigkeit in eine *Vorrichtung*, in welcher das Absorptionsvermögen gegen den Luftsauerstoff in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak festgestellt wird. Etwa gegenwärtiges Eisen mufs zuvor in das Oxyd übergeführt worden sein.

F. L. Crobaugh [1]) empfiehlt, zur Bestimmung der Permanganat reducirenden Verunreinigungen des *Zinks*, letzteres zusammen mit Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen, die Lösung mit übermangansaurem Kalium zu titriren und vom Gesammtverbrauche an letzterem den dem Eisen entsprechenden Betrag abzuziehen. In Gegenwart von Eisen löst sich das Zink viel schneller auf als in Abwesenheit des ersteren. — Derselbe fand, dafs eine Methode von Drown zur Bestimmung des *Phosphors* durch Reduction des Niederschlages von Phosphormolybdat und nachfolgende Titrirung mit Permanganat Resultate liefert, welche mit denjenigen der gewichtsanalytischen Bestimmung gut übereinstimmen.

W. F. Lowe [2]) fand, dafs das durch Schwefelammonium gefällte *Schwefelzink* nach zwei bis drei Minuten währendem Kochen körnig und daher leichter abfiltrirbar wird. Dies ist für die gewichtsanalytische Bestimmung des *Zinks* von Wichtigkeit.

L. Blum [3]) scheidet, vor der volumetrischen Bestimmung des *Zinks* nach Moldenhauer [4]), Eisen, Mangan und alkalische Erden (aufser Magnesia) durch Versetzen mit Brom, Ammoniak bis zur Alkalität, Zusatz der von Moldenhauer [5]) vorgeschlagenen Mischung von kohlensaurem Ammonium, Salmiak und Ammoniak, sowie Kochen ab. Nunmehr wird das Filtrat mit Ferrocyankaliumlösung titrirt.

E. Prost und V. Hassreidter [6]) unterwarfen die Schaffnersche [7]) Methode zur volumetrischen Bestimmung des *Zinks* einer eingehenden Prüfung, um den Einflufs der dieses Metall in seinen

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 940. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 131. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 60. — [4]) JB. f. 1889, 2407. — [5]) JB. f. 1891, 2492. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 166. — [7]) JB. f. 1856, 745 f.

Erzen begleitenden Körper (Eisen, Thonerde, Kieselsäure, Blei, Calciumoxyd und Mangan) auf die Ergebnisse kennen zu lernen und auszuschliefsen. Es sei auf das Original verwiesen.

F. [1]) behandelte die Bestimmung des *Zinks* in Erzen.

F. L. Leed [2]) besprach den Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen von *Blei* neben Kupfer und Eisen. Um Blei in der *Schwefelsäure* des Handels aufzufinden, versetzt Er letztere unter Kühlen mit Salzsäure, wobei alles Blei als Chlorid niederfällt. Soll Blei in der käuflichen *Weinsäure* aufgesucht werden, so verasche man diese, behandle den Rückstand mit reiner Schwefelsäure und füge Salzsäure hinzu. Für den Nachweis von Blei und *Kupfer* in *Limonaden*, *Mineralwässern* u. s. w. benutzt Derselbe Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Um Blei in Mineralwässern von Kupfer und Eisen zu trennen, wird ein bestimmtes Volum von jenen mit etwas Ammoniak, Cyankalium und Schwefelammonium versetzt. Es fällt dann Bleisulfid aus, während Kupfer und Eisen gelöst bleiben. Das Verfahren kann zur colorimetrischen Bleibestimmung dienen.

R. Benedict und L. Gans [3]) gründeten ein Verfahren zur Trennung von *Silber* und *Blei* auf das verschiedene Verhalten der Jodide der beiden Metalle gegen verdünnte Salpetersäure. Letztere löst das Jodblei auf, nicht aber das Jodsilber. 0,5 g des vorliegenden Metallgemisches lösen Sie in verdünnter Salpetersäure, fügen 1 g Jodkalium hinzu und erwärmen auf dem Wasserbade, bis Joddämpfe entstehen. Nunmehr wird das freie Jod verjagt und das Jodsilber abfiltrirt. Die Gegenwart von Kupfer, Wismuth und Cadmium ist ohne störenden Einflufs, während das Gegentheil für Quecksilber gilt.

E. Aubin [4]) wendet für die Trennung und Bestimmung von *Blei*, *Silber* und *Zink* in *Bleiglanz* und *Zinkblende* rauchende Salpetersäure an, welche das Bleisulfid in das unlösliche Sulfat verwandelt, dagegen Silber und Zink in lösliche Salze überführt.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 846 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1892b, 556; Zeitschr. anorg. Chem. 2, 475 (Ausz.). — [3]) Chemikerzeit. 1892, 181; Chem. News 66, 296 (Ausz.). — [4]) Bull. soc. chim. [3] 7, 134; Chem. News 66, 184 (Ausz.).

Dem gewogenen Rückstande von Bleisulfat und Gangart wird ersteres durch eine alkalische Auflösung von weinsaurem Natrium entzogen, die Gangart bestimmt und aus der Differenz beider Gewichte die Menge des Bleisulfats abgeleitet. Das Silber wird als Chlormetall gefällt und gewogen, das Zink als Carbonat niedergeschlagen und als Oxyd gewogen. Sowohl das Bleisulfat als das Chlorsilber werden auf doppelten Filtern gesammelt und bei 100° getrocknet, worauf man vom erhaltenen Gewichte dasjenige des zweiten Filters in Abzug bringt. In jedem Falle müssen natürlich zwei Filter von genau dem gleichen Gewichte benutzt werden.

J. E. Williams[1]) empfiehlt zur Bestimmung von *Blei* in *Erzen* ein von Schulz und Low herrührendes Verfahren. Man erhitzt hiernach 1 g Erz mit 10 g starker Salpetersäure und 10 ccm concentrirter Schwefelsäure, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, läſst erkalten, setzt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 10), 2 g Seignettesalz und 40 ccm Wasser hinzu, kocht, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure und entzieht dem Niederschlage die Reste von Bleisulfat durch eine gesättigte Salmiaklösung. Das bleihaltige Filtrat wird mit Aluminiumblech etwa 5 Minuten lang gekocht, danach das metallische Blei durch Schütteln und Abschaben unter Wasser von dem Aluminium getrennt, in einem Porcellanschälchen mit einem Achatpistill zusammengepreſst, mit Wasser und Alkohol gewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen.

L. Medicus[2]) löst *Bleiglanz* zur schnellen Bestimmung des *Bleies* in Salzsäure auf, trennt das letztere als Bleioxydalkali von den begleitenden Metallen und fällt aus der alkalischen Auflösung das Blei als Hyperoxyd, und zwar durch Elektrolyse oder unter Anwendung von Brom. Im ersteren Falle leitet man in die alkalische Flüssigkeit zwei Stunden lang Kohlensäure ein, filtrirt das kohlensaure Blei ab, wäscht, löst in Salpetersäure und elektrolysirt. Bei dem zweiten Verfahren wird über die erwärmte alkalische Flüssigkeit Bromdampf geleitet, der Niederschlag über Asbest gesammelt und bei 120° getrocknet.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 775 (Ausz.). — [2]) Ber. 1892, 2490.

R. Benedikt[1]) machte Angaben über die Analyse von *Bleiglanz* und *Bleisulfat.* Wenn man diese mit Jodwasserstoffsäure erwärmt, so erfolgt eine sehr schnelle Auflösung der beiden Substanzen unter Bildung von Bleijodid. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird mit fünf- bis zehnfach verdünnter Salpetersäure erwärmt, wobei das Jodblei unter Freiwerden von Jod in Bleinitrat übergeht, eingedampft, der Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen und aus dem Filtrate das *Blei* durch Verdampfen mit Schwefelsäure u. s. w. abgeschieden.

M. Bucket[2]) verfährt folgendermafsen, um *Blei* oder seine Verbindungen in der *Wein-* und *Citronensäure* des Handels aufzufinden resp. zu bestimmen. Er löst 200 g der Säuren in 660 ccm Wasser, macht leicht ammoniakalisch, filtrirt nach 24 Stunden, löst den gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, dampft diese Lösung ein und fügt Schwefelsäure nebst 2 Vol. Alkohol hinzu. Die erhaltene Fällung von Bleisulfat wird mit Alkohol ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die oben erwähnte ammoniakalische Auflösung der Säuren wird in folgender Weise auf Bleiverbindungen geprüft. Man säuert mit Salzsäure an, behandelt mit Schwefelwasserstoffwasser nnd führt das ausgefallene Bleisulfid in das Sulfat über, welches zur Wägung gelangt.

P. Jannasch und P. Etz[3]) machten weitere[4]) Angaben über quantitative Trennungen von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe durch Erhitzen der getrockneten Sulfide in einem mit Bromdampf beladenen Luftstrome. Es handelte sich jetzt um die Trennung des *Wismuths* vom *Blei.* Ersteres Metall destillirt in Form des Bromids über.

Dieselben[5]) haben das gleiche Princip für die Analyse der Wood'schen Legirung angewendet, um *Wismuth* und *Zinn* von *Blei* und *Cadmium* zu trennen. Erstere beiden Metalle destilliren in Form der Bromide über.

K. Sponholz[6]) gründet eine Methode zur volumetrischen

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 43. — [2]) Chem. News 66, 169 (Ausz.). — [3]) Ber. 1892, 124. — [4]) JB. f. 1891, 2497. — [5]) Ber. 1892, 736. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 519.

Bestimmung des *Thalliums* auf die Thatsache, dafs letzteres in neutralen oder sauren Auflösungen seiner Oxydulsalze durch Bromwasser in Oxydsalz verwandelt wird, wobei 1 Atom Thallium 2 Atome Brom verbraucht. Man verwende eine saure Thalliumlösung und füge Bromwasser hinzu, bis die Flüssigkeit eine deutlich gelbe Färbung zeigt. Der Wirkungswerth des Bromwassers wird mit Jodkalium und Hyposulfit festgestellt. Es ist desjenigen Volums Bromwasser Rechnung zu tragen, welches ein der Menge der zu titrirenden Flüssigkeit entsprechendes Wasservolum deutlich gelb färbt.

E. Péchard[1]) erhitzt Alkalimolybdate behufs der Bestimmung der *Molybdänsäure* in einem Chlorwasserstoffstrome auf 440°, wobei Alkalichlorid im Schiffchen hinterbleibt und die Verbindung $MoO_3 . 2HCl$ sublimirt, aufserdem sich im Rohre ein bläulicher Beschlag eines Molybdänoxydes bildet. Das Sublimat und der Beschlag werden in stark verdünnter Salpetersäure gelöst, worauf man verdampft und die rückständige Molybdänsäure wägt. Wenn molybdänsaures Ammonium vorliegt, so genügt es, dieses auf 44° zu erhitzen und den Rückstand von Molybdänsäure zu wägen. Durch die Behandlung mit Salzsäuregas läfst sich die Molybdänsäure neben Wolframsäure genau bestimmen.

E. F. Smith[2]) studirte die Einwirkung von metallischem *Wolfram* und *Molybdän* auf Lösungen von *Silber*, *Gold* und anderen *Metallen*. Aus ammoniakalischen Silberlösungen fällt je 1 Atom in Lösung gehendes Molybdän 6 Atome Silber aus, aus Lösungen von Goldchlorid 2 Atome Gold. Wolfram schlägt ebenfalls 6 Atome Silber nieder und fällt das Gold langsam aus dem Chlorid, schneller aus alkalischen Flüssigkeiten. Neutrale, alkalische oder saure Bleinitratlösungen reagiren mit Wolfram und Molybdän nicht. Quecksilberchlorid wird durch letzteres zunächst zu Chlorür und darauf allmählich zu Quecksilber reducirt, durch Wolfram langsam zum Chlorür. Aus Auflösungen von Jodquecksilberkalium und Mercurosulfat fällt Molybdän metallisches Quecksilber, während Wolfram eine nur

---

[1]) Compt. rend. 114, 173. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 360.

unvollständige Reduction bewirkt. Beide Metalle schlagen Kupfer, Platin, Palladium und Rhodium theilweise, Wismuth und Cadmium aber nicht nieder.

H. Traube [1]) hat in *Scheeliten* 12 verschiedener Fundorte neben Wolfram auch *Molybdän* angetroffen. — Um die *Wolframsäure* von der *Molybdänsäure* zu trennen, wendete Derselbe ein Verfahren von H. Rose an, bei welchem aus der mit Weinsäure versetzten salzsauren Lösung das Molybdän durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Man erhitze die Lösung zum Kochen, leite Schwefelwasserstoff ein und erwärme wieder. Das farblose Filtrat wird zur Trockne verdampft, die Weinsäure durch rauchende Salpetersäure zerstört u. s. w.

A. Rosenheim und C. Friedheim [2]) basiren eine neue Methode zur Bestimmung der *Vanadinsäure* auf die Thatsache, dafs letztere in schwefelsaurer Lösung durch Oxalsäure im Sinne der Gleichung $V_2O_5 + H_2C_2O_4 = V_2O_4 + H_2O + 2CO_2$ vollständig reducirt wird. Die austretende Kohlensäure wird gravimetrisch bestimmt. Die Gegenwart von Phosphorsäure, Wolfram- und Molybdänsäure bleibt belanglos. Wenn man die Oxalsäure durch Verdampfen zerstört, darauf mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak neutralisirt und die Säuren durch salpetersaures Quecksilberoxydul niederschlägt, so können im Filtrate die Basen bestimmt werden.

G. P. Drofsbach [3]) bestimmt *Kupfer* durch elektrolytische Fällung aus ammoniakalischer Flüssigkeit, wobei, unter Anwendung eines schwachen Stromes, Antimon, Arsen und Zinn nicht störend wirken.

Die Methode von R. Namias [4]) zur volumetrischen Bestimmung des *Quecksilbers* ist auch anderswo [5]) zu ersehen.

H. Ch. Jones [6]) bestimmt *Quecksilber* durch Neutralisiren der Mercurisalzlösungen mit Soda, Zusatz von wenig überschüssigem Ammoniak, Hinzufügung überschüssiger Cyankalium-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 47. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 313; Chem. News 66, 27 (Ausz.). — [3]) Chemikerzeit. 1892, 819. — [4]) JB. f. 1891, 2503. — [5]) Chem. News 66, 90. — [6]) Chem. Soc. J. 61, 364.

lösung und Zurücktitriren mit Sublimatlösung, bis eine bleibende Trübung entsteht.

K. Bülow[1]) behandelt zur Trennung des *Quecksilbers* von den Metallen der sogenannten Arsen- und Kupfergruppe das Gemisch der Sulfide mit einem solchen der Auflösungen von Aetzkali und Schwefelkalium. Arsen, Antimon, Zinn und Quecksilber gehen in Lösung, während die Sulfide der Kupfergruppe im Rückstande verbleiben. Aus jener Lösung läfst sich das Quecksilber durch Salmiak als Sulfid wieder abscheiden. Die Trennung des Quecksilbers vom Cadmium gelingt auf die beschriebene Weise nicht, ebensowenig wie durch Behandlung der gemischten Sulfide mit Salpetersäure. Im ersteren Falle verbleibt viel Schwefelquecksilber beim Cadmiumsulfid, im zweiten viel Schwefelcadmium beim Quecksilbersulfid. Auch vom Schwefelzink kann das Schwefelquecksilber in obiger Weise nicht getrennt werden. Neben Quecksilbersulfid fällt Chlorammonium aus der alkalischen Sulfidlösung auch Schwefelzinn, weshalb die beiden Metalle sich nicht nach obiger Methode von einander trennen lassen.

K. Haack[2]) machte Mittheilungen über die Trennung der *Phosphor-* und *Arsensäure* vom *Quecksilber*, sowie über die Bestimmung der *Salpetersäure*, des *Chlors* und des *Natriums* in Gegenwart von Quecksilber, Phosphor- oder Arsensäure. — Für den ersteren Zweck führt man zunächst die Mercuro- in Mercurisalze über, deren salzsaure Auflösung ammoniakalisch gemacht wird, worauf man den ausgefallenen weifsen Niederschlag mit Hülfe von Cyankalium wieder in Lösung bringt, die Flüssigkeit mit je $^1/_4$ Vol. Ammoniaklösung und absoluten Alkohols versetzt und nun die Phosphor- resp. Arsensäure als Magnesium-Ammoniumsalze abscheidet. Aus dem angesäuerten und verdünnten Filtrate schlägt Schwefelwasserstoff das Quecksilber nieder. — Das Verfahren Desselben zur Bestimmung der Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilber, Phosphor- und Arsensäure gründet sich darauf, dafs Quecksilbernitrat durch Kochen mit Barytwasser

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 697 (Ausz.); vgl. Polstorff und Bülow, JB. f. 1891, 2504. — [2]) Chem. News 65, 51.

sich in Baryumnitrat und niederfallendes Quecksilberoxyd umsetzt, während gleichzeitig phosphorsaures und arsensaures Baryum gefällt werden. Man kocht die feste Substanz etwa 15 Minuten lang mit überschüssigem Barytwasser, filtrirt in der Hitze, wäscht mit siedendem Wasser, fällt das überschüssige Baryumhydrat in der Hitze durch Kohlensäure und fällt aus dem verdünnten Filtrate das Baryum durch Schwefelsäure. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryums ergiebt sich die Menge der in der analysirten Substanz vorhandenen Salpetersäure. Alkalinitrate würden sich natürlicher Weise dieser Bestimmungsart entziehen. — Um Chlor neben Quecksilber, Phosphor- und Arsensäure zu bestimmen, wird die feste Substanz mit Barytwasser 15 Minuten lang gekocht, der Niederschlag gewaschen, das durch Salpetersäure sauer gemachte Filtrat in hergebrachter Weise mit Silberlösung gefällt und das Chlorsilber gewogen. — Für die Natriumbestimmung neben Quecksilber und Phosphorsäure kocht man die salzsaure oder salpetersaure Auflösung der Substanz mit wenig überschüssiger Barytlösung 15 Minuten lang, fällt aus dem Filtrate das Baryum durch Schwefelsäure, filtrirt, verdampft und wägt das geglühte, rückständige Natriumsulfat. Wenn es sich darum handelt, Natrium neben Quecksilber und Arsensäure zu bestimmen, so erhitzt man die Substanz vorsichtig in einem Porcellantiegel mit Salmiak, bis das Gewicht constant ist. Der Rückstand besteht aus Chlornatrium.

M. Schmidt und H. Dreyer[1]) schmelzen für die Trennung und Bestimmung von *Zinn*, *Antimon*, *Blei* und *Kupfer* in Legirungen und Metallaschen 1 g der Substanz mit 6 g eines Gemisches von gleichen Theilen wasserfreier Soda und Schwefel, ziehen mit Wasser aus und waschen mit heifser, verdünnter Schwefelnatriumlösung. Den Rückstand lösen sie in Salpetersäure und scheiden das Blei durch Verdampfen mit Schwefelsäure als Sulfat ab, welches geglüht und gewogen wird. Aus dem Filtrate vom schwefelsauren Blei wird das Kupfer durch bleifreies Zink niedergeschlagen und nach dem Waschen mit Wasser,

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 696.

sowie zuletzt mit Alkohol, gewogen. Die obige Lösung der Sulfide, welche Zinn und Antimon neben wenig Kupfer enthält, säuert man mit Salzsäure an, fügt einen weiteren Ueberschufs der letzteren hinzu und erhitzt, bis alle Metallsulfide gelöst sind. Aus dem Filtrate werden Antimon und Kupfer mit Hülfe von Eisendraht gefällt, mit Wasser, darauf mit Alkohol gewaschen und gewogen. Die Metalle werden sodann in Salpetersäure gelöst, worauf man verdampft, den Rückstand mit Ammoniak aufnimmt und das Kupfer colorimetrisch bestimmt. Aus dem Filtrate vom Antimon und Kupfer wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach dem Glühen des Niederschlages als Zinnoxyd gewogen.

E. H. Miller [1]) hat verschiedene Methoden zum Probiren des *Zinns* geprüft. Es sei auf die Arbeit verwiesen.

B. Guillaume-Gentil [2]) machte kritische Bemerkungen über die volumetrische Bestimmung des *Silbers* in seinen Legirungen.

M. C. Lea [3]) fand, dafs *Silberoxyd* nach 20 stündigem Trocknen bei 100° noch wasserhaltig ist, während es bei 160 bis 165° schon etwas Sauerstoff ausgiebt. Ein vollkommenes Trocknen ist, auch bei Temperaturen unterhalb 160°, ohne Sauerstoffverlust nicht zu erreichen. Auch das längere Zeit auf nur 100° erhitzte Oxyd hat schon Sauerstoff abgegeben.

C. Whitehead [4]) löst *unedle Metalle*, um darin *Gold* und *Silber* zu bestimmen, in Salpetersäure auf, verjagt die gebildete salpetrige Säure, verdünnt, fügt Bleiacetat hinzu, rührt bis zur völligen Lösung um, bringt etwas Schwefelsäure ein, filtrirt und wäscht. Im Niederschlage ist, neben Bleisulfat, das Gold als Metall enthalten. Man trocknet denselben, treibt das schwefelsaure Blei mit Bleimetall ab und wägt das rückständige Gold, in welchem das etwa vorhandene Silber dokimastisch ermittelt wird. Das Filtrat fällt man mit Bromnatrium, filtrirt die Bromide

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 852. — [2]) Daselbst 1892a, 829. — [3]) Sill. Am. J. [3] 44, 249; Zeitschr. anorg. Chem. 2, 449. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 426; Chem. News 66, 19.

von Silber und Blei ab, wäscht sie mit kaltem Wasser, trocknet, mischt mit 3 Thln. wasserfreier Soda und etwas Reductionsmittel, bedeckt in einem kleinen Tiegel mit etwas Boraxglas und schmilzt in der Muffel nieder. Alsdann wird das Blei auf trockenem Wege abgetrieben und das erhaltene kupferfreie Silber gewogen.

A. Lainer[1]) benutzt salzsaures *Hydroxylamin* für die Bestimmung von *Silber* und *Gold*. — Um das Silber von anderen Metallen zu trennen und zu bestimmen, fällt man dasselbe als Chlorverbindung und erhitzt diese in Gegenwart von Aetzkali mit Hydroxylaminchlorhydrat nebst Wasser rasch zum Sieden. Das abgeschiedene metallische Silber wird mit heifsem Wasser gewaschen, sodann gewogen. Die Gegenwart organischer Säuren beeinträchtigt das Verfahren nicht. — Gold wird schon aus neutraler oder schwach saurer Auflösung durch salzsaures Hydroxylamin völlig niedergeschlagen. Wärme und Licht beschleunigen sehr stark die Fällung, welche auch in Gegenwart von Thiosulfat, nicht aber von Cyanmetall gelingt.

T. K. Rose[2]) besprach den Nachweis von *Gold* in verdünnten Auflösungen. Wenn ein grofses Volum kochenden Wassers in eine Zinnchlorürlösung gegossen wird, so entsteht ein gelblichweifser, gelatinöser Niederschlag von Zinnoxydulhydrat. Enthält das Wasser etwas Chlorgold, so ist der Niederschlag roth gefärbt. Diese letztere Thatsache kann zum Nachweise sehr geringer Mengen von Gold verwerthet werden.

G. Franceschi[3]) titrirt *Gold* mit Zinnchlorürlösung und stellt den Endpunkt entweder mit Phosphormolybdänsäure fest, welche beim geringsten Zinnüberschusse eine Blaufärbung hervorruft, oder, weniger gut, mit einem Gemische von Eisenoxydsalz und Ferricyankalium, in welchem letzteren Falle überschüssiges Stannosalz ebenfalls Blaufärbung bewirkt. Die Zinnlösung wird durch Auflösung des Metalles in concentrirter Salzsäure, Zufügen von Seignettesalz und wenig überschüssigem Natriumdicarbonat hergestellt. Ihr Titer wird mit Hülfe von Jod ermittelt.

[1]) Dingl. pol. J. 284, 17; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 611; Monatsh. Chem. 12, 639. — [2]) Chem. News 66, 271. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 58.

W. French [1]) löste, behufs der Bestimmung von *Gold*, *Zinn* und *Cadmium* in *Legirungen*, welche nur diese drei Metalle enthalten, die Substanz in heifser Salzsäure auf und filtrirte das Gold ab, welches gewogen wurde. Das Filtrat wurde mit Kalilauge nahezu vollständig neutralisirt, Wasserstoffhyperoxyd ihm hinzugefügt und nach dem Verdünnen gekocht, wobei alles Zinn als Oxyd niederfiel, welches gewaschen, geglüht und gewogen wurde. Aus dem Filtrate fällte Er das Cadmium mit Alkalicarbonat und wog das durch Glühen erhaltene Oxyd.

E. F. Smith [2]) führte die elektrolytische Trennung des *Palladiums* und *Platins* vom *Iridium* in Gegenwart von phosphorsaurem Natrium und freier Phosphorsäure aus. Als Zersetzungsgefäfse dienten versilberte Platinschalen. Der Strom entwickelte 1,2 bis 3 ccm Knallgas in der Minute, er wirkte über Nacht ein; alles Iridium verblieb in der Lösung. *Rhodium* wird hierbei zwar vollständig abgeschieden, aber es reifst Iridium mit nieder, weshalb in der angegebenen Weise eine Trennung der beiden Metalle nicht erreicht werden kann.

U. Antony [3]) gab ein Verfahren zur Trennung von *Platin* und *Iridium* an. Es handelte sich um die Herstellung des letzteren im reinen Zustande aus dem käuflichen Chloride, welches, neben anderen Gliedern der Platingruppe, auch das letztere Metall enthielt.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

Berthelot [4]) gab ein neues Verfahren zur *organischen Elementaranalyse* an, um *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* zu bestimmen. Die Substanz wird in der calorimetrischen Bombe mit Hülfe von auf 25 Atmosphären comprimirtem Sauerstoff verbrannt, worauf man die entstandene Kohlensäure und das Wasser, letz-

---

[1]) Chem. News **65**, 133. — [2]) Am. Chem. J. **14**, 435. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **1a**, 121; Gazz. chim. ital. **22a**, 275. — [4]) Compt. rend. **114**, 317; Bull. soc. chim. [3] **7**, 430; Ann. chim. phys. [6] **26**, 555.

teres unter Erhitzen, in die gebräuchlichen Absorptionsapparate überführt. Auch die Bestimmung des *Schwefels* kann mit Hülfe von Sauerstoff in der Bombe ausgeführt werden, wenn man in diese zuvor 10 ccm Wasser bringt, welches die entstehende Schwefelsäure auflöst. Bei der Analyse stickstoffhaltiger Substanzen geht mit dem Wasser Salpetersäure über.

Lindemann und Motteu [1]) verwenden die oxydirende Wirkung des Chlorkalks zur Bestimmung des *Schwefels* in gewissen *organischen Verbindungen* und in *Schwefelerzen*. Chlorkalklösung oxydirt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Sulfocyanate und Sulfocarbonate der Alkalimetalle, Senf- und Knoblauchöle unter Ueberführung allen Schwefels in Schwefelsäure. — *Pyrit* oder *Blende* werden mit Chlorkalkauszug und später mit Salzsäure behandelt, worauf man schwach erwärmt und die gebildete Schwefelsäure aus dem Filtrate durch Chlorbaryum niederschlägt. Auch *Bleiglanz* läfst sich so analysiren, indem das Blei durch den Chlorkalk als Hyperoxyd vollständig abgeschieden wird.

A. Grittner [2]) bestimmte in der *Steinkohle* den *Schwefel* einerseits nach Eschka [3]) und andererseits in der Asche. Aus der Differenz der beiden so erhaltenen Resultate ergiebt sich die Menge des sogenannten verbrennlichen Schwefels.

Liechti [4]) hat einen *Apparat* zur gasvolumetrischen Bestimmung des *Stickstoffs* in *organischen Substanzen* angegeben.

F. Blau [5]) verfährt folgendermafsen bei der Bestimmung des *Stickstoffs* in *organischen Substanzen* nach der Methode von Dumas. Zunächst wird aus der mit Kupferoxyd beschickten und mit einer Vorlage von Kupfer versehenen Glasröhre alle Luft durch Kohlensäure verdrängt, darauf die Substanz verkohlt und der Rückstand mit Hülfe von Sauerstoff völlig oxydirt. Der entwickelte Stickstoff wird gemessen, nachdem man von Neuem Kohlensäure durch die Röhre geleitet hat.

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 23, 827. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 170. — [3]) JB. f. 1874, 967. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 408. — [5]) Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 287; Monatsh. Chem. 13, 277.

J. O'Sullivan[1]) unterläſst bei der Dumas'schen *Stickstoffbestimmung* in *organischen Substanzen* das Vorlegen von metallischem Kupfer. Bei ganz genauen Analysen behandele man das über Kalilauge gemessene Gas mit Sauerstoff, um etwa vorhandenes Stickoxyd zu oxydiren, lasse den überschüssigen Sauerstoff durch Kaliumpyrogallat absorbiren und lese nunmehr das Volum des reinen Stickstoffs ab. Diesem Volum ist dasjenige des dem Stickoxyd entsprechenden Stickstoffs hinzuzufügen.

W. F. K. Stock[2]) benutzt für die Bestimmung des *Stickstoffs* in *organischen Verbindungen* die Eigenschaft der letzteren, in saurer Flüssigkeit durch Manganhyperoxyd schnell und vollständig oxydirt zu werden. Man erhitzt 0,5 bis 1 g der Substanz mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und 5 g Braunstein so lange, bis eine dunkelgrüne Masse resultirt, fügt kaltes Wasser hinzu und destillirt, aus einem kupfernen Kolben, mit überschüssigem Aetznatron das entstehende Ammoniak ab. Für diesen Zweck hat Derselbe einen *Destillationsapparat* angegeben. Das Verfahren eignet sich zur Stickstoffbestimmung in Knochenmehl, Oelpreſskuchen, Fischguano, Kohle, Blutlaugensalz, sowie in *Ammoniumsalzen.*

W. P. Skertchly[3]) bemerkte hierzu, daſs Ihm die Methode von Stock bei der Untersuchung von Ammoniumsulfat, Hundezwieback, Kaffee und Gelatine gute Resultate für den *Stickstoff* gegeben hat, nicht so aber bei der Analyse von stickstoffreicheren Substanzen, wie Horn, Fischkuchen, Blut u. s. w., in welchen letzteren Fällen zu wenig Stickstoff gefunden wurde.

L. F. Kebler[4]) erachtet, daſs die Methode von Kjeldahl[5]) zur Bestimmung des *Stickstoffs* in *organischen Substanzen* für alle praktischen Zwecke hinreichend genaue Resultate liefere, und zwar auch in Gegenwart von Nitraten.

C. Arnold und K. Wedemeyer[6]) lieferten Beiträge zur Bestimmung des *Stickstoffs* nach Kjeldahl's[5]) Princip. Sie be-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 327. — [2]) Chem. Centr. 1892 b, 182, 547. — [3]) Daselbst, S. 993. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 332 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1883, 1585 f. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 525.

sprachen unter Anderem die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel, wie Permanganat, Quecksilberoxyd, letzteres neben Kupfersulfat [1]), sowie endlich schwefelsaures Kalium [2]), welchem Salze Sie den Vorzug geben. — Es wurden, mit Hülfe einer Combination der Methoden von Arnold [1]) und Gunning [2]), auch bei der Analyse socher Verbindungen gute Resultate erhalten, welche den Stickstoff in geschlossenen Ringen enthielten oder als Verkettungsglied von Atomgruppen, mit Ausnahme des Antipyrins im ersteren und des Safranins, Magdalaroths, Azoxybenzols, Diazoamidobenzols im zweiten Falle. Ferner ergaben sich bei der Analyse folgender, anderweitiger Stickstoffverbindungen gute Resultate: Guanidinrhodanid, Phenacetin, synthetischer Indigo, Sulfaminol, Cyanursäure, nicht aber für Piperazin. Sie folgern aus Ihren Untersuchungen, dafs die Combinirung der Methoden von Arnold und Gunning gestattet, den Stickstoff einer Anzahl von Verbindungen in Ammoniak überzuführen, bei welchen alle anderen Abänderungen des Kjeldahl'schen Verfahrens im Stiche lassen. Er handelt sich hier namentlich um Mitglieder der Acridin-, Pyridin- und Chinolingruppe, sowie um Azoverbindungen, sofern die Körper nicht schon unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure flüchtig sind. Verbindungen, welche mehrere Stickstoffatome in ringförmiger Bindung enthalten, gestatten nur ausnahmsweise, allen Stickstoff in Ammoniak überzuführen. Es scheint, dafs alle natürlich vorkommenden Stickstoffverbindungen nach Arnold-Gunning analysirbar seien. — Um den Stickstoff in Alkalinitraten zu bestimmen, eignet sich am besten das Verfahren von Förster [3]), welches aber bei der Analyse mancher anderer salpetersauren Salze versagt, ebenso wie bei den Nitriten organischer und anorganischer Salze. Die Methode von Förster ist auch auf salpetersaure Salze organischer Basen und auf Nitroverbindungen anwendbar, nicht auf Nitroprusside und Pyridinnitrat. — Bei Versuchen, das Phenol bei der Förster'schen Modification durch andere Substanzen zu ersetzen, haben sich am besten

---

[1]) Arnold, JB. f. 1886, 1954. — [2]) Gunning, JB. f. 1889, 2428, 2431. — [3]) Daselbst, S. 2343.

Benzoë- und Salicylsäure bewährt. Sie empfehlen die Anwendung der ersteren Säure.

O. Böttcher[1]) theilte Erfahrungen mit über die Bestimmung des *Stickstoffs* in *organischen Substanzen* nach Modificirungen der Kjeldahl'schen[2]) Methode. Bei Anwesenheit von Nitraten wende man die Jodlbauer'sche[3]) Abänderung des Verfahrens an. Nicht salpetersäurehaltige Stoffe erhitze man mit Schwefelsäure und metallischem Quecksilber. Um aus der später alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Destillation das Ammoniak abzutreiben, ist ein Zusatz von Schwefelkalium und Zink unnöthig, es genügt vielmehr das Hinzufügen von etwas Zinkstaub, um die Mercurammoniumverbindungen zu zersetzen.

L. Chenel[4]) fand, dafs die Jodlbauer'sche[3]) Modification des Kjeldahl'schen Verfahrens[2]) bei der Bestimmung des *Stickstoffs* in *Nitraten* mit anorganischer oder organischer Base gute Resultate giebt, ebenso wie in solchen *Nitroverbindungen*, welche sich in der phenolhaltigen Schwefelsäure schon in der Kälte auflösen. Die Nitroderivate des Naphtalins sind zuvor durch Jod und Phosphor zu reduciren.

A. L. Winton[5]) empfiehlt zur Bestimmung des *Stickstoffs* in *organischen Substanzen* das von Gunning[6]) modificirte Kjeldahl'sche[2]) Verfahren. Wenn *Nitrate* zugegen sind, so ist die Methode nicht direct anwendbar. Es mufs vielmehr zunächst mit Salicylsäure enthaltender Schwefelsäure erhitzt und später erst das Kaliumsulfat zugesetzt werden, um dann bis zur Entfärbung der Flüssigkeit zu kochen.

H. Snyder[7]) hebt hervor, dafs bei der officiellen nordamerikanischen Vorschrift[8]) zur Bestimmung des *Stickstoffs organischer Substanzen* auf Grund von Kjeldahl's[2]) Methode die angegebene Menge von Kaliumsulfid zur Ausfällung des Quecksilbers nicht mehr ausreicht, wenn die *Eiweifskörper* in Form von Kupferverbindungen zur Anwendung gelangen. Derselbe

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 41, 170. — [2]) JB. f. 1883, 1585. — [3]) JB. f. 1886, 1914. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 7, 321. — [5]) Chem. News 66, 227. — [6]) JB. f. 1889, 2428, 2431. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 77. — [8]) Vgl. JB. f. 1891, 2552.

Uebelstand tritt hervor, wenn zur Reduction der etwa vorhandenen *Nitrate* Zink angewendet worden war.

C. H. New[1]) bestimmt den freien *Stickstoff* im *Leuchtgase* durch Behandeln des letzteren mit concentrirter Schwefelsäure und Leiten über eine glühende Schicht von Kupferoxyd, worauf das Gas durch Kalilauge und pyrogallussaures Kalium passirt, um sodann als Stickstoff gemessen zu werden. Vor dem Durchleiten des Leuchtgases wird die Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure verjagt.

G. E. Davis[2]) adoptirte das vorstehend erwähnte Verfahren zur Ermittelung des freien *Stickstoffs* im *Leuchtgase.*

P. Rubzow[3]) bestimmt den *Stickstoff* in *Salpetersäureestern* im Wesentlichen nach dem Verfahren von Schlösing-Schulze zur Bestimmung der Salpetersäure. Die Ester werden mit Salzsäure und Ferrosulfat am Rückflufskühler erhitzt, worauf man die Gase durch Potaschelösung und über festes Kaliumdicarbonat streichen läfst, sodann durch eine 25 bis 30 cm lange, glühende Kupferspirale das Stickoxyd zersetzt und den austretenden Stickstoff endlich über Kalilauge und Quecksilber auffängt. Vor dem Beginne der Analyse wird aus dem Apparate die Luft durch Kohlensäure verdrängt.

K. Okada[4]) verbindet die Bestimmung des *Kohlenstoffs* in *organischen Substanzen* mit derjenigen des Stickstoffs, indem Er die bei Kjeldahl's[5]) Verfahren durch Einwirkung der heifsen concentrirten Schwefelsäure entstehende Kohlensäure in Barytwasser auffängt. Man läfst die Gase und Dämpfe zuvor durch Wasser und durch Permanganatlösung streichen. Die Substanz wird mit Quecksilber, sowie einer Mischung aus gleichen Theilen concentrirter und rauchender Schwefelsäure erhitzt. Das nicht ausgefällte Baryumhydrat titrirt Er mit Oxalsäurelösung zurück. Bei der Analyse von Kohlenhydraten und Fetten gab die neue Methode etwas zu niedrige, bei der Untersuchung von Fleisch, Milch, Harn, Fäces gute Resultate.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 415. — [2]) Daselbst, S. 496. — [3]) Ber. (Ausz. 1892, 175. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 306. — [5]) JB. f. 1883, 1585.

G. Venturoli[1]) beschrieb einen *Apparat* zur Bestimmung der *Cyanwasserstoffsäure* in Flüssigkeiten. Durch Wasserstoffgas wird die Blausäure in $^1/_{10}$-Normalsilberlösung übergetrieben und der letzteren Ueberschufs mit Ferrocyankalium zurücktitrirt. Cyanide werden durch verdünnte Schwefel- oder Weinsäure zersetzt. Bei der Analyse von *Cyanquecksilber* complicirt sich das Verfahren einigermafsen.

C. Meineke[2]) gründet eine volumetrische und ebenso eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des *Cyans* im *Jod* auf die Thatsache[3]), dafs 3 Mol. Jodcyan in nicht zu stark saurer Flüssigkeit durch 6 Mol., resp. in neutraler durch 5 Mol. unterschwefligsaures Natrium reducirt werden, in welch letzterem Falle 1 Mol. Sulfat sich bildet. Bei dem ersten Verfahren wird der Verbrauch an Hyposulfitlösung bestimmt, bei dem zweiten die entstandene Schwefelsäure in Form des Baryumsalzes gewogen. Die zweite Methode, bei welcher der Schwefelsäuregehalt des Thiosulfats in Abrechnung zu bringen ist, gab weniger gute Resultate als die andere.

Derselbe[4]) basirt eine mafsanalytische Methode zur Bestimmung des *Jodcyans* mit Hülfe von schwefliger Säure auf die folgenden beiden Reactionen. Wenn keine überschüssige Blausäure zugegen ist, so wirken Jodcyan und *Jodwasserstoff* nach der Gleichung $JCN + HJ = 2J + HCN$ auf einander ein. Das frei gewordene Jod kann mit schwefliger Säure titrirt werden. Letztere geht dabei in Schwefelsäure über. Die *schweflige Säure* reagirt ferner direct mit Jodcyan nach dem Schema: $JCN + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + HJ + HCN$. — Bei der Einwirkung von *unterschwefligsaurem Natrium* auf Jodcyan in saurer Lösung wird das erstere in Tetrathiosulfat verwandelt, wie die Gleichung $JCN + 2Na_2S_2O_3 + 2HCl = Na_2S_4O_6 + 2NaCl + HJ + HCN$ anzeigt. In neutraler Flüssigkeit reagirten 3 Mol. Jodcyan mit 5 Mol. Thiosulfat. Dabei trat 1 Mol. Schwefelsäure auf, wahrscheinlich in Folge einer Nebenreaction zwischen Alkalicyanid

---

1) Chem. Centr. 1892b, 57. — 2) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 168. — 3) Derselbe, diese Seite. — 4) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 157.

und Tetrathionat, wobei dieses in Sulfat und unterschwefligsaures Salz gespalten wird, ohne dafs Sulfit oder Sulfür aufträten.

H. Drehschmidt[1]) machte Angaben über die Bestimmung des *Cyans* in gebrauchter *Gasreinigungsmasse* und im *Leuchtgase*, sowie des *Schwefels* in der erwähnten Masse. — Um das Cyan zu bestimmen, kocht Er 10 g jener Masse mit Wasser, 1 g Ammoniumsulfat und 15 g Quecksilberoxyd eine viertel Stunde lang, fügt $^1/_2$ bis 1 ccm einer gesättigten Mercuronitratlösung und soviel Ammoniak hinzu, bis keine Fällung mehr auftritt. Man verdünnt sodann auf 508 ccm, versetzt 200 ccm des Filtrates mit wenigstens 6 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gewichte 0,91 und 7 g chlorfreiem Zinkstaub, schüttelt mehrmals um, setzt 2 ccm 30 procentiger Kalilauge hinzu, bringt auf 401 ccm, fügt 100 ccm des Filtrats (entsprechend 1 g der Masse) zu überschüssiger $^1/_{10}$-Normalsilberlösung, säuert mit Salpetersäure an und verdünnt auf 400 ccm. In 200 ccm des Filtrates wird das überschüssige Silber nach Volhard mit $^1/_{20}$-Rhodanammoniumlösung zurücktitrirt. Der Verbrauch an letzterer wird direct vom Volum der angewendeten $^1/_{10}$-Normalsilberlösung abgezogen. 1 ccm der letzteren entspricht 0,002598 g Cyan und 0,004771 g des Salzes $Fe_7(CN)_{18}$ in 1 g der Reinigungsmasse. — Um den *Cyanwasserstoff* des Leuchtgases zurückzuhalten, leite man dieses durch Kalilauge, welche Ferrohydrat in Suspension enthält[2]). Dazu dient ein von Demselben beschriebener *Apparat*. Man bringt schliefslich die Absorptionsflüssigkeit auf ein bestimmtes Volum, filtrirt, neutralisirt einen aliquoten Theil mit verdünnter Schwefelsäure, kocht mit Ammoniumsulfat und Quecksilberoxyd, füllt zu einem bestimmten Volum auf, schüttelt einen gemessenen Theil des Filtrates mit Ammoniak und Zinkstaub, setzt Kalilauge hinzu, bringt wieder auf ein bekanntes Volum und titrirt einen Theil des Filtrates, nach Zusatz von Jodkalium, mit $^1/_{10}$-Silbernitratlösung unter Zurücktitriren mit Ammoniumsulfocyanat. — Um den

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 1006; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 518 (Ausz.); Zeitschr. anorg. Chem. 2, 477 (Ausz.). — [2]) Vgl. Gasch, JB. f. 1890, 2476; f. 1891, 2510.

Schwefel zu bestimmen, wird die gebrauchte Gasreinigungsmasse getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen.

H. Chr. Geelmuyden[1]) ist es nicht gelungen, die *Harnsäure* im *Urin* durch Ausfällung mit Chlorbaryum als saures harnsaures Baryum zu bestimmen. Einerseits wurde nicht alle Harnsäure niedergeschlagen und andererseits fielen auch andere stickstoffhaltige Stoffe aus.

E. Schulze[2]) bedient sich zum Nachweise des *Guanidins* des Nefsler'schen Reagens, welches damit eine weifse oder schwach gelbliche, anfangs voluminöse, später dicht werdende Fällung erzeugt. Ein wässerige Auflösung von 0,01 Proc. salpetersaurem Guanidin giebt noch eine Trübung. Auch *Arginin* liefert die Reaction.

O. Prelinger[3]) gründet eine allgemeine Methode zum Nachweise von *Guanidinen* auf das Verhalten der letzteren gegen Pikrinsäure. Diese Säure erzeugt selbst in verdünnten Lösungen der genannten Basen Niederschläge der Pikrate. Das *pikrinsaure α-Triphenylguanidin* schmilzt bei 176 bis 178° und löst sich in 12200 Thln. Wasser von 15°, während das *pikrinsaure Phenylguanidin* bei 208° partiell, bei 214° vollständig schmilzt und mehr als 7800 Thle. Wasser zur Lösung bedarf.

H. Gripper[4]) gab eine schnelle Methode zur Feststellung der Zusammensetzung der *Schmieröle* an. Danach wird der durch alkoholische Kalilauge nicht verseifbare Theil der Oele ermittelt, indem man aus dem Alkaliverbrauche auf Rapsöl berechnet und dessen Menge von derjenigen des angewendeten Oeles abzieht. Um das specifische Gewicht des verseifbaren Antheiles zu erfahren, bestimmt man dasjenige des Schmieröls und des nicht verseiften Antheiles.

W. Stoeder[5]) bestimmte *unverseifbare Kohlenwasserstoffverbindungen* in *fetten Oelen*, *Schmalz* und *Wachs* durch Verseifen von 10 g der letzteren, Eintrocknen mit 50 g reinem Sand auf

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 158. — [2]) Ber. 1892, 661. — [3]) Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 112; Monatsh. Chem. 13, 97. — [4]) Chem. News 65, 27. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 560.

dem Wasserbade, sowie zuletzt im Exsiccator, Ausziehen mit Petroleumäther und Verdunsten dieser Lösung. Der Verdunstungsrückstand, welcher noch etwas Seife enthielt, wurde mit 25 g concentrirter Schwefelsäure erwärmt, mit überschüssigem Aetzkali und Sand wie oben eingetrocknet, sodann abermals extrahirt. Beim Verdunsten dieses Auszuges hinterblieben die *Kohlenwasserstoffe*. Wachs wird mit alkoholischer Natronlauge verseift; Harz wäre vor der Verseifung durch Ausziehen der geschmolzenen Masse mit 5 Thln. 70 procentigen Alkohols in der Wärme zu entfernen.

Mecke[1]) destillirt zum Nachweise von *Petroleum* bei gerichtlichen Untersuchungen das Untersuchungsobject mit Wasserdämpfen. Im Destillate ist das Petroleum durch den Geruch und die Fluorescenz nach der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zu erkennen.

C. Schacht[2]) schrieb über *Chloroformprüfung*. Es wurde unter Anderem hervorgehoben, dafs das Chloroform, je reiner es ist, um so leichter durch Luft und Licht zersetzt wird. Alkohol wirkt als Schutzmittel gegen diese Zersetzung.

M. C. Traub[3]) verlangt vom guten *Chloroform*, dafs es bei sechs- bis achttägigem Stehen mit 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, unter Lichtabschlufs und wiederholtem Schütteln, keine Farbenveränderung erleide. Die Säureschicht darf nach Abdunsten des gelösten Chloroforms mit Silberlösung keine Trübung zeigen. Bei mehrtägiger Einwirkung von 0,2 g Natrium auf 5 ccm des Chloroforms, unter öfterem Schütteln und Erwärmen, soll der Geruch ein angenehmer bleiben.

P. G. Sanford[4]) machte Angaben über die Analyse der *explosiven Nitroverbindungen*. Im *Dynamit* bestimmt Er das Wasser durch Trocknen über Chlorcalcium und den Kieselguhr durch Ausziehen des Nitroglycerins mit Aether. *Sprenggelatine* wird mit Aetheralkohol extrahirt, der Rückstand von Holzmasse,

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. und Hygiene 1892, 81 (Ausz.); Chem. Centr. 1892a, 547. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 151 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 192 (Ausz.); Chem. Centr. 1892a, 325. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 547; Chem. News 66, 156.

Salpeter nebst anderen Salzen getrocknet und gewogen. Aus der ätherischen Lösung fällt man die Schiefsbaumwolle mit Chloroform, filtrirt sie durch Leinwand, löst in Aetheralkohol wieder auf, filtrirt, trocknet bei 40° und wägt. Im Filtrate kann das *Nitroglycerin* durch Verdampfen bei 30 bis 40° und Wägen des Rückstandes bestimmt werden. In der *Schiefsbaumwolle* bestimmt man das Wasser bei 100°, zieht darauf aus einer getrockneten Probe das lösliche *Pyroxylin* durch Aetheralkohol aus und wägt das unlösliche Hexanitrat nebst der unveränderten Baumwolle nach dem Trocknen bei 100°. Das Gewicht der letzteren erhält man durch zweimaliges Auskochen einer frischen Probe mit Natriumsulfitlösung und Wägen des ungelösten Theiles. In allen Explosivstoffen geschah die Bestimmung des *Stickstoffs* im Lunge-schen [1]) Nitrometer.

H. Quantin [2]) gründete ein Verfahren zur Trennung des *Ammoniaks* von den *Methylaminen* auf der letzteren Unfähigkeit, mit Magnesiumphosphat unlösliche Doppelsalze zu bilden. Er digerirte 24 Stunden lang die Flüssigkeit mit so viel frisch gefälltem, nassem phosphorsaurem Magnesium, als nöthig war, um alle Basen, als Ammoniak berechnet, in Ammoniummagnesiumphosphat überzuführen. Im Niederschlage ist nunmehr alles Ammoniak enthalten. Aus dem Filtrate kann man die Methylamine mit Aetzkalk abdestilliren. — Auf das Verhalten gegen phosphorsaures Magnesium läfst sich auch eine Methode zur Bestimmung von Ammoniak und Methylaminen in einem Gemische basiren. Zunächst wird hierfür die Basicität des letzteren ermittelt, welche als Ammoniak zum Ausdrucke gelangt. Sodann setzt man zu einer weiteren Probe der Lösung etwas mehr phosphorsaures Natrium und so viel schwefelsaures Magnesium, als nöthig ist, um das soeben berechnete Ammoniak in phosphorsaures Magnesium-Ammonium überzuführen, bringt überschüssiges Methylamin (ammoniakfrei) hinzu, filtrirt nach 12 Stunden, wäscht mit reinem Wasser, löst in verdünnter Schwefelsäure, destillirt mit Natronlauge und titrirt das übergegangene Ammoniak. Durch Abzug der diesem

---

[1]) JB. f. 1891, 2391. — [2]) Compt. rend. 115, 561.

entsprechenden Alkalinität von der gesammten, oben bestimmten, ergiebt sich die Alkalinität der Methylamine, auf Ammoniak berechnet. Es wird darauf ein Theil der ammoniakfreien Methylamine in die Chloroplatinate übergeführt, aus welchen absoluter Alkohol dasjenige des Trimethylamins entfernt. Aus dem Gewichte des unlöslichen Rückstandes und des durch Glühen daraus gewonnenen Platins lassen sich die anwesenden Mengen von *Mono-* und *Dimethylamin* mit Hülfe zweier Gleichungen berechnen. Aus diesen beiden Daten und aus der Gesammtalkalinität des Methylamingemisches ergiebt sich das vorhandene *Trimethylamin.*

J. Tafel[1]) hat gefunden, dafs die einfachen *Säureanilide*, sowie die *Phenylcarbamide* mit Kaliumdichromat und Bleihyperoxyd rothe oder violette Färbungen liefern. Die Reactionsproducte von Acetyl- und Benzoylchlorid auf Methyl- und Aethylanilin zeigen die Reaction nicht, ebensowenig wie das Acetyl-p-toluidin. Die Acetyl- und Benzoylderivate von α- und β-Naphtylamin geben mit Kaliumpyrochromat nur schmutzigbraune Färbungen.

O. Miller[2]) verfährt folgendermafsen zur Bestimmung des *Indigotins* im käuflichen *Indigo.* 0,5 g des letzteren löst Er bei 100° in 16 g Schwefelsäuremonohydrat, verdünnt derart mit Wasser, dafs auf jedes Liter Flüssigkeit genau 0,5 mg Indigo kommen, vermischt 50 ccm davon mit 600 ccm Wasser und titrirt mit einer Auflösung von Permanganat, welche etwa 0,56 g des letzteren im Liter enthält.

E. Barillot[3]) besprach die Bestimmung der Verunreinigungen im *Methylalkohol.*

Th. P. Blunt[4]) wendet statt des Quotienten $s:s'$, nach welchem Tabarié den Alkoholgehalt einer extracthaltigen Flüssigkeit *(Wein, Bier)* aus den specifischen Gewichten (s u. s') der ursprünglichen und der von Alkohol befreiten Flüssigkeit berechnen wollte, die Gleichung $D = 1 - (s' - s)$ bei der indirecten Bestimmung des *Alkohols* an. — Skertchley und Hehner empfehlen diese Formel in einer Nachschrift zur vorstehenden Abhandlung.

---

[1]) Ber. 1892, 412. — [2]) Monit. scientif. [4] 6b, 888. — [3]) Compt. rend. 115, 1315. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 339.

A. H. Allen [1]) hat, unter Zugrundelegung der vorstehenden Berechnungsarten von Tabarié und Blunt, vergleichende indirecte *Alkoholbestimmungen* in rohrzuckerhaltigen Flüssigkeiten ausgeführt, auf deren Resultate verwiesen sei.

S. Harvey [2]) fand bei Blunt's [3]) obigem Verfahren unrichtige, zu niedrige Resultate bei der *Alkoholbestimmung* im *Biere*, es sei denn, dafs aus letzterem zuvor die Kohlensäure ausgepumpt worden war.

A. Ferraro [4]) berichtete über einige Reactionen zur Erkennung der Verunreinigungen in *Alkoholen*. Er selbst verfährt zu diesem Zwecke folgendermafsen. In ein Reagensrohr giefst Er ca. 3 ccm des betr. Alkohols, fügt etwa 0,5 g Aetznatron hinzu, erhitzt bis zum Sieden und läfst erkalten, wobei die Farbe und der Geruch beobachtet werden. Reiner *Aethyl-* und *Amylalkohol* werden kaum gelblich gefärbt, während die unreinen Alkohole des Handels sofort eine strohgelbe bis braune Färbung annehmen, aufserdem einen acroleïnartigen Geruch geben. Reiner Aethyl- oder Amylalkohol färben sich nicht mit Silbernitrat, während dies mit aldehydhaltigem Aethylalkohol [5]) eintritt. *Methylalkohol* giebt mit dem Silbersalze eine kaffeerothe Färbung.

Ch. Kohn [6]) erkennt *Glycerin* an dem Acroleïngeruche, welcher beim Erhitzen des ersteren mit Kaliumdisulfat auftritt. Man kann die Dämpfe in Wasser auffangen und dies mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung prüfen. Bei Gegenwart von Zucker u. s. w. wird zuvor das Glycerin nach der bei der Weinanalyse üblichen Weise isolirt.

E. Suhr [7]) hat die Methoden zur quantitativen Bestimmung des *Glycerins* einem kritischen Studium unterworfen. Das Verfahren von Diez [8]) wurde in der Weise verbessert, dafs der Benzoësäure-Glyceryläther jetzt nicht mehr gewogen, sondern mit $^1/_2$ normaler alkoholischer Kalilauge verseift wird. Aus dem Verbrauche an letzterer ergiebt sich die Menge des Glycerins.

[1]) Chem. Centr. 1892a, 346. — [2]) Daselbst, S. 345. — [3]) Daselbst, S. 339. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 421 (Ausz.). — [5]) Vgl. H. Borntraeger, JB. f. 1891, 2522. — [6]) Chem. Centr. 1892a, 459. — [7]) Daselbst 1892b, 307; Zeitschr. angew. Chem 1892, 470 (Ausz.). — [8]) JB. f. 1887, 2444.

Derselbe hat den *Apparat* von v. Törring[1]) zur Bestimmung des *Glycerins* durch Destillation etwas modificirt. Durch weiteres Verarbeiten des übergegangenen Glycerins mit Benzoylchlorid und Verseifen des erhaltenen Aethers ergaben sich gute Resultate. Um das bei Planchon's[2]) Verfahren durch Oxydiren des Glycerins mit Permanganat und Schwefelsäure auftretende Kohlendioxyd nach Grünwald[3]) zu messen, diente des Letzteren *Apparat*, welcher aber etwas abgeändert wurde. Die Methode giebt befriedigende Resultate. — Weiter sprach Derselbe von der Bestimmung des *Glycerins* im *Wein*. Die officielle deutsche Methode[4]) liefert ein sehr unreines Product, das nur etwa zur Hälfte aus wirklichem Glycerin bestand. Am besten verfährt man nach v. Törring-Dietz (l. c.). Bei Weinen mit weniger als 5 Proc. Extract ist die Entfernung des Alkohols hinreichend, die Behandlung mit Gyps u. s. w. überflüssig.

M. C. Traub[5]) bemerkte, daſs der Prüfung des *Glycerins* auf Verunreinigungen nach den Angaben der Pharmacopoea Germanica nur sehr wenige reine Glycerine Stand halten.

R. Bader[6]) gab eine Methode an zur alkalimetrischen Bestimmung von *Phenol*. Die wässerige Auflösung des letzteren wird mit einigen Tropfen einer alkoholischen Auflösung von symmetrischem Trinitrobenzol und sodann so lange mit titrirter Alkalilauge versetzt, bis eine deutliche zwiebelrothe Färbung auftritt. Es ist dann alles Phenol an Alkali gebunden. — Versuche, die drei *Kresole* auf gleiche Weise zu bestimmen, schlugen fehl. Das Gleiche gilt vom *Brenzcatechin* und seinen Isomeren.

F. Seiler[7]) gab ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes der *rohen Carbolsäure* an *Phenolen* an. Die Substanz wird mit Kalkmilch erhitzt, wobei Calciumphenolate in Lösung gehen, Theer und Harze als unlösliche Seifen hinterbleiben. Das schwach braune Filtrat zersetzt man mit wenig Salzsäure, bringt die freien Phenole und Kresole durch Zusatz von Kochsalz an die Ober-

---

[1]) JB. f. 1889, 2562, 2579. — [2]) JB. f. 1888, 2570. — [3]) JB. f. 1889, 2444. — [4]) JB. f. 1884, 1658. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 458. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 58. — [7]) Chem. Centr. 1892b, 1034.

fläche und wägt sie, ohne weitere Reinigung, nach Abtrennung der wässerigen Schicht.

R. Klisch[1]) erhielt mit Seiler's vorstehender Methode viel zu niedrige Werthe, da die Harzseife Phenole zurückhielt und die Abscheidung der letzteren aus den Calciumphenolaten durch Salzsäure und Kochsalz keine vollkommene war.

A. Rofs[2]) hat über Gehaltsbestimmung der *rohen Carbolsäure* an *Phenolen* geschrieben, wozu Er die obige Methode Seiler's als nicht geeignet erklärt. Gute Resultate soll das Verfahren von E. Schmidt[3]) geben, welcher mit Alkalilauge schüttelt, die alkalische Phenollösung abtrennt, sie mit Salzsäure und Kochsalz versetzt und die so abgeschiedenen Phenole wägt.

Auch P. Lohmann[4]) besprach die Gehaltsbestimmung der rohen *Carbolsäure.*

F. W. Richardson[5]) unterscheidet α- und *β-Naphtol* in folgender Weise. Er löst 0,05 g Sulfanilsäure in etwas Wasser nebst 5 ccm Normallauge und fügt 5 ccm Normalschwefelsäure mit 0,02 g Natriumnitrit hinzu. Andererseits löst Er etwa 0,04 g des Naphtols in 0,5 ccm Normallauge und giefst obige Lösung in diese Flüssigkeit. Liegt α-Naphtol vor, so wird die letztere dunkel blutroth; β-Naphtol giebt nur eine röthlichgelbe Färbung. Der durch Kochsalz abgeschiedene α-Naphtolfarbstoff wird durch verdünnte Schwefelsäure dunkelbraun gefärbt, während der andere unverändert bleibt.

M. Verhassel[6]) gab Reactionen zur Unterscheidung von α- und *β-Naphtol* an.

J. Stahl[7]) bedient sich der *Molybdänsäure*, um gewisse *aromatische Oxyverbindungen (Phenole, Phenolsäuren)* durch Farbreactionen zu erkennen. Die Molybdänsäure kommt in wässeriger Lösung der freien Säure oder ihres Ammoniumsalzes zur Anwendung. Die auftretenden Farben gehen vom Gelb zum Röthlichbraun und Schwarzbraun. Nur diejenigen Verbindungen geben

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 943. — [2]) Daselbst, S. 1034. — [3]) E. Schmidt, Pharmaceutische Chemie, Bd. II, S. 821. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 1034. — [5]) Chem. News 65, 18. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 461 (Ausz.). — [7]) Ber. 1892, 1600.

die Reaction, welche zwei oder mehrere Oxygruppen in Orthostellung zu einander enthalten. *Wolframsaures Ammonium* äufsert eine ähnliche Wirkung wie das Molybdat.

J. Stahl [1]) hat Farbenreactionen solcher *aromatischer Trioxyverbindungen* studirt, welche drei Oxygruppen in benachbarter Stellung enthalten, wie *Pyrogallol*, *Gallussäure*, *Pyrogallocarbonsäure* und *Digallussäure*.

P. Woltering [2]) treibt den *Aldehyd*, behufs seines Nachweises in *geistigen Getränken*, mit Hülfe eines Luftstromes in eine ammoniakalische Silberlösung über. Die Gegenwart von Aceton, Amylalkohol und ätherischen Oelen stört diese Prüfungsweise nicht. Weiter empfiehlt Er das Reagens von Gayon [3]), welches Er auch zu einer colorimetrischen Bestimmung des Aldehyds verwendet. Der letztere bildet sich bereits während der *Gährung*, seine Menge wächst nicht bei der Destillation und durch Berührung mit der Luft.

H. Strache [4]) hat Seine [5]) Methode zur Bestimmung des *Carbonylsauerstoffs* der *Aldehyde* und *Ketone* verbessert. Das Verfahren litt an den Uebelständen, dafs Fehling'sche Flüssigkeit aus dem zugesetzten Phenylhydrazin in der Kälte Anilin erzeugt und dafs durch die Tension des sich bildenden Benzols das Stickstoffvolum zu grofs gefunden wird. Derselbe hat daher den *Apparat* so abgeändert, dafs die zu untersuchende Flüssigkeit in die siedende Kupferlösung gelangt. Ferner wird, aufser der Tension des Wasserdampfes, auch derjenigen des Benzoldampfes Rechnung getragen.

B. v. Bittó [6]) wendet das *Nitroprussidnatrium* als Reagens auf *Aldehyde* und *Ketone* an. Eine alkalische Auflösung jenes Salzes liefert mit den Aldehyden und Ketonen der Fettreihe eine Farbenreaction, wenn die Aldehyd- oder Carbonylgruppe unmittelbar wenigstens mit einer, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Gruppe verbunden ist, welche letztere an ein sub-

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 1049. — [2]) Daselbst, S. 60. — [3]) JB. f. 1888, 2569. — [4]) Wien. Akad. Ber. 101 (IIb), 311; Monatsh. Chem. 13, 299. — [5]) JB. f. 1891, 2522. — [6]) Ann. Chem. 267, 372.

stituirtes Kohlenwasserstoffradical gebunden sein kann. Aromatische Aldehyde und Ketone geben keine Farbreaction, wenn aufser der Aldehyd- resp. Carbonylgruppe keine andere Gruppe an das aromatische Radical gebunden ist. Eine Farbreaction tritt aber auf, wenn dieses Radical mit Kohlenwasserstoffradicalen der Fettreihe verbunden ist, oder eine längere, die Aldehyd- oder Carbonylgruppe enthaltende Seitenkette trägt. Zur Ausführung der Reaction fügt man eine frisch bereitete 0,5 procentige Lösung von Nitroprussidnatrium und etwas Kalilauge zur alkoholischen oder ätherischen Auflösung der Aldehyde oder Ketone.

B. v. Bittó [1]) fand, dafs, wenn auch nicht so gut wie das Nitroprussidnatrium [2]), auch aromatische Nitroverbindungen als Reagentien auf *Aldehyde* und *Ketone* dienen können. Dies gilt aber nur vom *m-Dinitrobenzol* und von der *Pikrinsäure.*

F. Mörk [3]) bestimmt *Vanillin* auf colorimetrischem Wege indem Er die betreffenden Flüssigkeiten durch Bleihydrat und -nitrat entfärbt, die Filtrate mit so viel Bromwasser versetzt, bis Bromgeruch bleibt, und nun durch Ferrosulfatlösung die violette Färbung hervorruft. Zum colorimetrischen Vergleiche dienen Lösungen von 0,002 bis 0,005 g Vanillin in 100 ccm. Bei dem Verfahren verschwindet der Geruch des Vanillins, nicht aber derjenige des *Cumarins*, so dafs letzteres sich in Gegenwart des ersteren erkennen läfst.

H. D. Richmond [4]) studirte die Destillation von Gemischen aus *Buttersäure* und Wasser, und zwar im Hinblick auf die Bestimmung der *flüchtigen Säuren* in der *Butter* nach der Methode Reichert-Wollny [5]). Er fand, dafs die Butter aufser der Buttersäure noch eine weitere flüchtige Säure enthält, vieleicht *Milchsäure.*

C. Micko's [6]) Methode zur Trennung der *Aepfelsäure* von *Bernstein-*, *Citronen-* und *Weinsäure* beruht auf dem Verhalten der genannten Säuren gegen Barytwasser. Die schwach saure

---

[1]) Ann. Chem. 269, 377. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 416. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 5. — [5]) JB. f. 1887, 2477. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 465 (Ausz.).

Auflösung der Kaliumsalze wird eingeengt, mit essigsaurem Baryum und überschüssigem Barytwasser 2 Minuten lang gekocht, 12 bis 24 Stunden in der Kälte stehen lassen und filtrirt. Den Niederschlag wäscht man mit Barytwasser; das Filtrat wird, nach der Behandlung mit Kohlensäure, abermals mit Barytwasser versetzt u. s. w. und dieses Verfahren nach dem Einengen noch einmal wiederholt. Im Filtrate ist die gesammte Aepfelsäure enthalten, und zwar frei von den anderen Säuren. Es wird in der Hitze mit Kohlensäure behandelt, das Baryumcarbonat mit heifsem Wasser ausgewaschen, das nunmehrige Filtrat mit einigen Tropfen Essigsäure stark eingeengt, das noch vorhandene Baryum durch etwas kohlensaures Kalium ausgefällt und das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat, nach starkem Concentriren, mit Bleizuckerlösung unter Zusatz von 120 ccm 80 procentigen Alkohols ausgefällt. Nach 48 stündigem Stehen wäscht man mit kaltem und darauf mit heifsem 80 procentigem Alkohol aus, löst den Niederschlag in heifser Salpetersäure und bestimmt das Blei als Sulfat, um daraus die Aepfelsäure zu berechnen.

G. Guetta [1]) machte Mittheilungen über die Werthbestimmung des rohen und raffinirten *Weinsteins.* — Um das *Kaliumditartrat* zu bestimmen, verkohlt Er den Weinstein (20 g), laugt mit heifsem Wasser aus, bringt das Filtrat auf 1 Liter und titrirt in 200 ccm davon das kohlensaure Kalium wie das freie Aetzkali mit Normalsäure. Sodann wird in 100 ccm des Auszuges die Schwefelsäure bestimmt und eine derselben entsprechende Menge Aetzkali, welche zu verdoppeln ist, in Anrechnung gebracht. Aus den gefundenen Mengen Potasche und Kaliumhydrat ergiebt sich die Menge des Kaliumditartrats in 4 g Weinstein. Das in obiger Lösung anzutreffende Kaliumsulfat entsteht durch Einwirkung des kohlensauren Kaliums auf Gyps. — Zur Bestimmung der *Totalweinsäure* dient folgendes Verfahren. 5 g Weinstein werden verkohlt und sodann mit Wasser völlig ausgelaugt. Der unlösliche Theil wird mit titrirter Salpetersäure behandelt, im Filtrate die überschüssige Säure mit Normallauge zurücktitrirt. Es er-

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 529 (Ausz.).

giebt sich derart die Menge des Calciums, welche ursprünglich an Weinsäure und Kohlensäure gebunden war. Letztere wird direct im Weinstein (5 g) bestimmt, um nunmehr zu berechnen, wie viel Calcium an Weinsäure gebunden war und sodann, wie viel von letzterer als Calciumsalz zugegen ist. Die Summe der dem Kaliumditartrat und dem Calciumtartrat entsprechenden Mengen Weinsäure giebt den Totalgehalt an letzterer in dem Weinstein an. Handelt es sich um raffinirten Weinstein, so bestimmt man einerseits direct die Acidität mit $^1/_{10}$-Normallauge, ferner die Alkalinität des in Wasser löslichen Theiles der Asche von 1 g der Substanz und endlich den Gehalt des unlöslichen Theiles von 10 g Weinstein an Calcium.

O. Hehner[1]) fand, dafs bei der Trennung der *Oelsäure* von den gesättigten Fettsäuren durch Ausziehen der Bleisalze mit Aether stets auch ein Theil des ölsauren Bleies ungelöst bleibt und andererseits ein Theil der Bleisalze der gesättigten Fettsäuren zugleich in Lösung geht.

W. H. Low[2]) besprach die Analyse von *Seifen.* — Er bestimmt *Aetznatron* und *Soda* in Seifen durch Erhitzen der letzteren mit Alkohol, Zusatz eines gemessenen, überschüssigen Volumens von Normalsalzsäure, Verjagen der Kohlensäure durch Kochen und Zurücktitriren mit Normallauge. Als Indicator dient Phenolphtaleïn. Der wahre Verbrauch an Säure entspricht dem Natriumhydrat und -carbonat. — Wenn man nunmehr Lackmoïd und so viel Salzsäure hinzufügt, dafs die Flüssigkeit eine entschieden rothe Farbe annimmt, so entspricht der Säureverbrauch dem an Fettsäuren *gebundenen Alkali.* — Um die Menge der *unlöslichen Fettsäuren* zu bestimmen, macht man wieder alkalisch, dampft zur Trockne ab, nimmt mit etwas Wasser auf, scheidet die Säuren durch überschüssige Salzsäure ab, läfst erkalten, wäscht, giebt heifsen Alkohol hinzu, titrirt in Gegenwart von Phenolphtaleïn mit alkoholischer, carbonatfreier Natronlauge, verdampft zur Trockne und wägt. Wenn von dem gefundenen Gewichte dasjenige des angewendeten Natriumoxyds abgezogen wird, so

[1]) Chem. Centr. 1892b, 808. — [2]) Daselbst, S. 851.

findet man die Menge der Fettsäureanhydride. — Die *löslichen Fettsäuren* bestimmt Derselbe durch Ausschütteln des Filtrates von den unlöslichen mit Aether, Versetzen dieses Auszuges mit Alkohol und Phenolphtaleïn, Neutralisiren mit alkoholischer Natronlauge, Eindampfen zur Trockne und Wägen.

E. Deifs[1]) führt die vollständige Analyse von *Seifen* auf titrimetrischem Wege aus, wozu Er nur einer Normalsäure und des Methylorange 3[2]) von Poirrier bedarf. Von der Seife löst Er 10 g in starkem, heifsem Alkohol auf, leitet Kohlensäure ein, um das freie in kohlensaures Alkali zu verwandeln, filtrirt, wäscht mit heifsem Alkohol aus und titrirt das unlösliche Alkalicarbonat in heifser, wässeriger Auflösung mit Normalsalzsäure. Um das gebundene Alkali zu bestimmen, wird die obige alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt und mit Normalsalzsäure bis zur bleibenden Rosafärbung versetzt. Aus der Menge des gebundenen Alkalis läfst sich diejenige der Fettsäuren bestimmen, wenn der letzteren Neutralisationsäquivalent bekannt ist.

E. Léger[3]) hob hervor, dafs alle *organischen Verbindungen*, welche die *Benzoylgruppe* enthalten, nach dem Verdampfen mit rauchender Salpetersäure beim danach folgenden Hinzufügen einiger Tropfen concentrirter, alkoholischer Kalilauge Geruch nach *Benzoësäure-Aethyläther* entwickeln.

Oechsner de Koninck[4]) berichtete über einige Reactionen der drei *Amidobenzoësäuren*. Es kam in Betracht das Verhalten gegen Oxydationsmittel in der Hitze, gegen Salpetersäure, Königswasser, Salz- und Schwefelsäure, sowie gegen salpetersaures Ammonium, Urannitrat, Chlorkalk, Chlorzink, Zinnchlorür und Zinnchlorid beim Erhitzen.

J. Schaap[5]) trennt die *Salicylsäure* von der *Benzoësäure* durch Ausfällen der ersteren mit überschüssigem Bromwasser, wobei *Dibromsalicylsäure* sich erzeugt, welche nach dem Trocknen bei 30° gewogen wird.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 949. — [2]) JB. f. 1882, 1400. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 7, 796. — [4]) Compt. rend. **114**, 595, 758, 1275. — [5]) Chem. News **66**, 42 (Ausz.); Chem. Centr. 1892b, 558.

A. Schneegans und J. E. Gerock[1]) schütteln zum Nachweise von *Salicylsäure* im *Salicylaldehyd* und *Salicylsäure-Methyläther* deren auf Zusatz von Eisenoxydsalz violett gewordene wässerige Lösung mit Aether aus. Bei Abwesenheit von Salicylsäure verschwindet die violette Färbung. Statt des Aethers können auch andere Lösungsmittel in Anwendung kommen, wie Chloroform, Amylalkohol, Essigäther, Schwefelkohlenstoff u. s. w.

G. Morpurgo[2]) fällt bei der Bestimmung der *Gerbsäure* in *Gerbmaterialien* nach der Feststellung des specifischen Gewichtes des Auszuges das Tannin durch kohlensaures Blei aus und ermittelt die Dichte des Filtrates. Aus der Abnahme des specifischen Gewichtes läſst sich die Menge der Gerbsäure ableiten, wie Derselbe[3]) übrigens bereits früher hervorgehoben hatte.

In einem englischen Journale[4]) sind mikrochemische Reactionen zur Aufsuchung der *Gerbsäuren* verschiedener Herkunft beschrieben worden.

E. R. Flint und B. Tollens[5]) machten Mittheilungen über die Bestimmung von *Pentosanen* und *Pentosen* in *Vegetabilien* durch Destillation mit Salzsäure und gewichtsanalytische Bestimmung des entstehenden *Furfurols*. Die gewichtsanalytische Bestimmung[6]) des Furfurolhydrazons ist der titrimetrischen[7]) vorzuziehen.

E. Winterstein[8]) hat Untersuchungen angestellt über die *Inversion* einiger *Kohlenhydrate*, um zu erfahren, ob und unter welchen Umständen eine vollständige Ueberführung derselben in reducirende Zuckerarten möglich sei, aus deren gravimetrisch bestimmter Menge diejenige des betreffenden Kohlenhydrates sich ableiten lasse. Die Versuche erstreckten sich auf *Stachyose*, *Lupeose (β-Galactan)*, *Raffinose*, *Holzgummi* und *Cellulose*. Als Invertirungsmittel diente stark verdünnte Salzsäure, mit welcher gekocht wurde.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 339; Zeitschr. anal. Chem. 1892, 460 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 145. — [3]) JB. f. 1891, 2553. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 23, 361. — [5]) Ber. 1892, 2912. — [6]) JB. f. 1891, 2528. — [7]) JB. f. 1890, 2500. — [8]) Land. Vers.-Stat. 41, 375.

F. G. Wiechmann[1]) verfährt folgendermafsen, um *Rohrzucker*, *Dextrose* und *Lävulose* neben einander zu bestimmen. Aus dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit werden die Grade Brix abgeleitet und diese in Hundert dividirt, um derart zu finden, in wie viel Grammen der Lösung 100 g Trockensubstanz enthalten sind. Man stellt ferner das optische Drehungsvermögen und das Reductionsvermögen der Flüssigkeit fest, invertirt einen anderen Theil der letzteren und bestimmt wiederum das Reductionsvermögen. Mit Hülfe von Formeln, welche Derselbe angiebt, läfst sich nunmehr der Gehalt an den drei Zuckerarten berechnen.

Die „Association of Official Agricultural Chemists" Nordamerikas hat einheitliche Methoden zur Bestimmung von *Zuckerarten* (Saccharose, Invertzucker, Lactose, Dextrose, Raffinose), sowie zur Analyse *zuckerhaltiger Producte* (Rohzucker, Melasse, Syrup, Honig, Milch, Stärkezucker, Chocolade, Zuckerwaaren, Liqueure) aufgestellt[2]).

G. Rapp und E. Besemfelder[3]) machten Angaben über die Ausführung der Bestimmung des *Zuckers (Saccharose)* in verdünnten Flüssigkeiten mit Hülfe der Reaction[4]) mit *α-Naphtol*. Sie beschrieben eine für den genannten Zweck dienende Vorrichtung.

M. Müller und F. Ohlmer[5]) beschrieben ein von B. Schwartzkopff herrührendes Verfahren, um geringe Mengen *Zucker (Saccharose)* zu bestimmen, z. B. im *Condensationswasser* der *Zuckerfabriken*. Ferner gaben Sie eine eigene, zum besagten Zwecke besser dienende Methode an, welche darauf begründet ist, dafs beim Versetzen einer Zuckerlösung mit concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen einer alkoholischen oder alkalischen *α-Naphtol*lösung eine rosa bis violettrothe Färbung auftritt. Es lassen sich nach diesem Verfahren noch 0,0005 Proc. Zucker in einer Flüssigkeit auffinden. Die Gegenwart von Nitraten beeinträchtigt die Reaction und kann sie sogar ganz aufheben.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 135, 309; Chem. News 66, 237, 249. — [2]) Chem. News 66, 43, 59, 72, 81, 94. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 377 (Ausz.). — [4]) Vgl. Müller und Ohlmer, nachstehende Abhandlung. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 309 (Ausz.).

A. Borntraeger[1]) fand, daſs die Anwesenheit von neutralem und basischem *Bleiacetat* die Resultate der *Invertzuckerbestimmung* nach der Methode Fehling-Soxhlet[2]) herabsetzt. Es müssen daher gröſsere Bleimengen vor der Titrirung entfernt werden. Hierzu eignet sich besser Glaubersalz als Soda, da in des letzteren Gegenwart etwas zu viel Zucker gefunden werden würde. — Zur Herstellung einer genau 0,5procentigen Invertzuckerlösung, welche zur Titerstellung der Fehling'schen Lösung dient, empfahl Er folgendes Verfahren: 19 g reine Saccharose löst man in Wasser mit 10 ccm Salzsäure vom spec. Gewichte 1,188, bringt auf 100 ccm, läſst bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen, versetzt 25 ccm des Productes mit etwas Lackmus, neutralisirt mit Alkali und bringt auf 1 Liter. Der Zusatz von wenig Lackmus beeinfluſst die Soxhlet'sche Titrirung nicht.

Striegler[3]) sprach abermals[4]) von der Bestimmung des *Invertzuckers* mit dem Soldaini'schen Reagens. Aus *Melassen* fälle man das Calcium nicht mit Soda[3]), sondern mit einem Gemische von oxalsaurem und doppelt kohlensaurem Natrium. Das *Soldaini'sche Reagens* stellte Er durch Auflösen von 150 g Kaliumdicarbonat und 101,4 g des Monocarbonates in 600 ccm Wasser von etwa 50° und Hinzufügen von 100 ccm einer Auflösung von 34,63 g Kupfervitriol in $^1/_2$ Liter Wasser, sowie Verdünnen auf 1000 ccm dar.

F. Seidel[5]) entfärbt Lösungen von *reducirenden Zuckerarten*, vor der Titrirung der letzteren mit Fehling'scher Lösung, durch Bleiessig, filtrirt, wäscht, fällt mit Soda, filtrirt und wäscht abermals.

J. Baumann[6]) schrieb über die Bestimmung geringer Mengen von *Invertzucker* neben Rohrzucker mit Fehling'scher Lösung unter Wägung des abgeschiedenen Kupferoxyduls resp. des aus diesem erhaltenen Kupfers.

L. Grimbert[7]) besprach den saccharimetrischen Coëffi-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 333. — [2]) JB. f. 1880, 1011. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 309. — [4]) JB. f. 1891, 2542. — [5]) Chem. Centr. 1892b 1051. — [6]) Daselbst, S. 997. — [7]) Daselbst, S. 759.

cienten der *Glucose*, d. h. diejenige Menge der letzteren, welche, in 1 Liter Wasser gelöst und bei 0,2 m langer Schicht beobachtet, eine Drehung um einen Saccharimetergrad bewirkt.

G. Vulpius[1]) erinnerte an die bekannte Thatsache, dafs in Gegenwart gewisser Substanzen (Ammoniumsalze, Kreatinin etc.) im *Urin* die Prüfung nach Trommer auf *Harnzucker* insofern versagt, als keine Abscheidung von Kupferoxydul erfolgt. Um die Anwesenheit solcher Stoffe zu erkennen, soll man einer Probe des Harnes etwas Dextrose zusetzen und prüfen, ob auch dann die Trommer'sche Reaction ein negatives Resultat giebt. Wenn dies der Fall sein sollte, so wäre der Zucker nach der Gährungsprobe, der Wismuthmethode oder dem polariskopischen Verfahren aufzusuchen.

O. Rosenbach[2]) entdeckte die folgende Reaction der *Dextrose* und des *Milchzuckers*. Wenn eine Lösung dieser Zuckerarten mit etwas Natronlauge und *Nitroprussidnatrium* erhitzt wird, so entsteht eine braunrothe oder orangerothe Färbung. 0,1 procentige Zuckerlösungen liefern ein stark rothstichiges Dunkelgelb. — Wenn ein *Harn* zugleich andere reducirende Substanzen enthält, so lasse man denselben vergähren und stelle nochmals die Reaction an, um zu sehen, ob noch immer die Orangefärbung auftritt.

Nach A. Borntraeger[3]) werden bei der Titrirung des *Milchzuckers* nach dem Verfahren Fehling-Soxhlet in Gegenwart von *basischem Bleiacetat* zu niedrige Werthe erhalten. Natriumacetat übte eine solche Wirkung nicht aus. Gröfsere Mengen Blei sind vor der Titrirung durch Natriumsulfat zu entfernen. Soda ist weniger zu empfehlen, da bei Gegenwart derselben etwas zu viel Milchzucker gefunden werden würde.

A. Aulard[4]) besprach die Bestimmung der *Raffinose* in den *Rübenrohzuckern*, sowie den Einflufs jener Zuckerart auf die Bestimmung der *Saccharose* und auf die *Melassebildung*. Die Melassen enthalten, aufser Saccharose und Raffinose, noch einen

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 340. — [2]) Daselbst, S. 966; Ber. (Ausz.) 1892, 586. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 293. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 813.

dritten rechtsdrehenden, nicht reducirenden und unvergährbaren Körper, vielleicht Peligot's Saccharin (JB. f. 1879, 855 f.; f. 1880, 1025).

A. Stift[1]) und J. Kruis[2]) theilten Erfahrungen mit über das Trocknen von *Rohzuckern* behufs der *Wasserbestimmung*.

Alberti und Hempel[3]) haben weiter[4]) über die Bestimmung der *anorganischen Bestandtheile (Asche)* in *Rohzuckerproducten* durch Glühen mit Quarzsand berichtet.

E. Donath und F. Eichleiter[5]) empfahlen für die *Aschenbestimmung* in *Rohzuckern* das Verfahren von Alberti und Hempel[6]).

S. Neumann und A. Stift[7]) stellten Untersuchungen an über die Bestimmung der *Asche* im *Rohzucker*. Die sogenannte Sulfatmethode gab gute Resultate, nicht immer indessen das Verfahren von Alberti und Hempel[8]).

J. Wolf[9]) nimmt die Bestimmung der *Calciumsalze* in *Zuckersäften* und *Zuckerproducten* mit Hülfe einer titrirten Seifenlösung vor.

Th. Salzer[10]) fand, dafs *Eisenjodür* die *Stärke* bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit blau, bei Gegenwart von viel Jodkalium aber roth färbt. Viele *Filtrirpapiere* enthalten Stärke oder Amylodextrin und werden daher durch eine Jodkalium enthaltende Eisenjodürlösung roth gefärbt.

Guichard[11]) verzuckert *Stärke*, behufs deren Bestimmung, mit verdünnter Salpetersäure unter einstündigem Kochen. Auf 4 g der fein gemahlenen Samen u. s. w. kommen 100 ccm einer Säure zur Anwendung, welche durch Vermischen der concentrirten Säure mit 9 Thln. Wasser hergestellt wird. Aus dem optischen Drehungsvermögen des Filtrates ergiebt sich dessen Gehalt an Dextrose, aus welchem die Stärke berechnet wird.

Baudry[12]) gründete ein Verfahren zur Bestimmung der

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 631. — [2]) Daselbst. — [3]) Biederm. Centr. 1892, 547. — [4]) JB. f. 1891, 2544. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 375 (Ausz.); Chem. Centr. 1892b, 59. — [6]) JB. f. 1891, 2544. — [7]) Chem. Centr. 1892b, 631. — [8]) JB. f. 1891, 2544. — [9]) Chem. Centr. 1892a, 650. — [10]) Chemikerzeit. 1892, 421. — [11]) Chem. Centr. 1892a, 831. — [12]) Daselbst, S. 339, 509.

Stärke auf die Thatsachen, dafs *Benzoë*- oder *Salicylsäure* die Stärke in der Hitze vollständig auflösen, und dafs die Lösungen den Stärkegehalten proportionale Rechtsdrehungen zeigen.

Guichard[1]) behandelte die Bestimmung der *Stärke* und die Einwirkung verdünnter Säuren auf *Cellulose.* — Er erhitzt für ersteren Zweck 5 g der Kleie oder des Mehles $^1/_4$ Stunde lang mit 90 ccm gesättigter Oxalsäurelösung, wobei alle Stärke in Lösung geht, kühlt ab, setzt 10 ccm verdünnte Salpetersäure (durch zehnfaches Verdünnen der Säure von 36° Bé. hergestellt) hinzu, filtrirt und verzuckert einen gemessenen Theil des Filtrates durch einstündiges Kochen. Aus der gefundenen Zuckermenge wird die Stärke berechnet. — Cellulose geht bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Hydrocellulose über, aber ohne ihre Structur zu verändern.

G. Lunge[2]) verwendet bei der Bestimmung des *Stickstoffs* in der *Nitrocellulose* und in solche enthaltenden *Sprengstoffen* Sein[3]) Nitrometer.

Ueber die Unterscheidung der *Alkaloïde* von den *Proteïnstoffen* auf mikrochemischem Wege ist in einer englischen Zeitschrift[4]) geschrieben worden.

A. M. C. van Senus[5]) fand, dafs verschiedene *Alkaloïde* mit *Dinitrothiophen* vom Schmelzpunkte 52° eine violette Farbenreaction liefern, wenn man die concentrirte Auflösung der ersteren in Aether mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten ätherischen Auflösung des Nitrokörpers verdunsten läfst. Leitet man darauf etwas Wasserdampf über, so geht die Färbung bei *Sparteïn* in Dunkelblau, bei *Nicotin* und *Lobeliin* in Blauviolett über, während dieselbe bei *Coniin* unverändert bleibt.

P. Woltering[6]) fand, dafs die meisten *Alkaloïde* mit *Furfurol* und Schwefelsäure die nämlichen Reactionen wie mit Zucker und der Säure liefern, welche daher auch wohl nur Furfurolreactionen sind. Man löse eine Spur der Alkaloïde in etwas 2 procentiger Furfurollösung und giefse auf concentrirte Schwefel-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 554. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 261. — [3]) JB. f. 1890, 2444. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 23, 48. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 1008. — [6]) Daselbst.

säure. *Morphin* liefert einen rosafarbigen Ring, *Codeïn* einen kirschrothen, nach Wasserzusatz blauen, *Chinin* und *Cinchonin* einen braunen, gelb- resp. kirschroth berandeten Flecken. Derart gelingt noch der Nachweis von 0,025 mg Morphin.

H. T. Nichols und Th. H. Norton[1]) haben die Methode von Lloyd[2]) zur Bestimmung von *Alkaloïden* einer Prüfung unterworfen, welche ergab, dafs das Verfahren bei den von Ihnen verwendeten Basen befriedigende Resultate liefert und sehr leicht auszuführen ist.

A. Partheil[3]) wendet bei der Titrirung der *Alkaloïde* Jodeosin in ätherischer Lösung als Indicator an. Das Verfahren versagt bei der Bestimmung des Chinins.

L. Barthe[4]) gründet ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der *Alkaloïde* auf die Thatsache, dafs diese rothen Lackmus blau färben, aber *Phenolphtaleïn* nicht verändern. Die Methode ist anwendbar auf Chinin, Cinchonin, Cinchonamin, Cinchonidin, Chinidin, Morphin, Codeïn, Cocaïn, Aconitin, Strychnin, Brucin, Serin, Veratrin, Pilocarpin, Duboisin und Sparteïn, nicht aber auf Narcotin.

E. Léger[5]) erinnert daran, dafs Er die vorstehende Methode zur volumetrischen Bestimmung der *Alkaloïde* bereits vor längerer Zeit[6]) veröffentlicht hatte.

Auch A. H. Allen[7]) hatte das Verhalten der *Alkaloïde* gegen *Phenolphtaleïn* vor Barthe[4]) bekannt gegeben[8]). — Wenn man aus einer neutralen Auflösung der *Chinaalkaloïde* das *Cinchonidin* durch Seignettesalz ausfällt, mit einer concentrirten Auflösung des letzteren einmal auswäscht und nun den Niederschlag in siedendes Wasser bringt, so läfst sich das Cinchonidin durch Titrirung der mit ihm verbundenen Weinsäure mit $^1/_{20}$-Normallauge in Gegenwart von Phenolphtaleïn bestimmen. In gleicher Weise kann man *Chinidinjodhydrat* analysiren. In Gegenwart von Methylorange läfst sich die Mehrzahl der Alkaloïde durch

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 188. — [2]) JB. f. 1891, 2545. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 638. — [4]) Compt. rend. 115, 512. — [5]) Daselbst, S. 732. — [6]) JB. f. 1885, 1891. — [7]) Chem. News 66, 259. — [8]) Pharm. J. Trans. [3] 22 (1891), 772; in den JB. f. 1891 nicht übergegangen.

Titriren mit Schwefelsäure bestimmen. Eine Ausnahme bilden Caffeïn, Theobromin und vielleicht Anilin. Man löse die Alkaloïde in Aether, Chloroform, Amylalkohol u. s. w., füge etwas Wasser hinzu, welches Methylorange gelöst enthält, und versetze, unter jedesmaligem Durchschütteln, mit der titrirten Säure, bis die wässerige Schicht roth erscheint.

P. C. Plugge[1]) beanspruchte ebenfalls die Priorität[2]) für das von Barthe[3]) beschriebene Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der *Alkaloïde*.

Wegmüller[4]) machte Bemerkungen zur Bestimmung der *Gesammtalkaloïde* in den *Chinarinden* nach dem Verfahren von Haubensack[5]).

J. H. Schmidt[6]) gab eine Vorschrift zur Bestimmung des *Chinins* in den *Chinarinden* an, auf welche hiermit verwiesen sei.

L. Barthe[7]) hat über die Prüfung des *schwefelsauren Chinins* und über die Bestimmung des *Chinins* bei Anwesenheit anderer Chinaalkaloïde geschrieben.

D. Vitali[8]) berichtete über neue Farbenreactionen und über den Nachweis des *Hydrastins*. Letzteres isolirt Er aus *Harn* durch Ausschütteln aus alkalischer Lösung mit Petroleumäther. Dieser eignet sich im Allgemeinen zur Isolirung von *Alkaloïden* aus thierischen Stoffen besser als die übrigen Extractionsmittel, da derselbe Farbstoffe, Ptomaïne, Leukomaïne und andere Substanzen, welche Täuschungen verursachen können, nicht aufnimmt.

G. Kottmayer[9]) verfuhr in folgender Weise, um das *Emetin* in der *Ipecacuanha* zu bestimmen. 15 g der letzteren wurden mit 148 ccm 90 procentigen Alkohols und 2 ccm Salzsäure vom spec. Gewichte 1,2 vier Tage lang bei 40° behandelt, worauf man auf 15° abkühlte, 100 ccm abzog, mit alkoholischer Bleiacetatlösung und mit Aetzkalk zur breiigen Consistenz eindampfte, Glaspulver hinzusetzte, zur Trockne brachte und mit Chloroform

---

[1]) Compt. rend. 115, 1012. — [2]) JB. f. 1887, 2449. — [3]) Dieser JB., S. 2584. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 229 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1891, 2545. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 946. — [7]) Compt. rend. 115, 1085. — [8]) Chem. Centr. 1892a, 572; Zeitschr. anal. Chem. 1892, 594 (Ausz.). — [9]) Chem. Centr. 1892b, 638.

auskochte. Der Auszug wurde verdampft, der Rückstand gewogen. sodann mit 2 ccm Normalsalzsäure behandelt und wieder gewogen. Der Unterschied der beiden Wägungen ergab die Menge des Emetins.

J. Pinette[1]) schreitet in folgender Weise vor, um in *Tabackslaugen* schnell den annähernden Gehalt an *Nicotin* zu bestimmen. Er verdünnt 10 g des Extractes auf 50 ccm, versetzt 10 ccm des Productes mit 30 ccm verdünnter Natronlauge und etwa 110 ccm Aether, schüttelt gut durch, mifst die Aetherschicht, läfst 25 ccm derselben bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, fügt Cochenilletinctur hinzu und titrirt mit $^{1}/_{10}$ normaler Schwefelsäure bis zur zwiebelrothen Färbung.

H. Winternitz[2]) fand, dafs zum Nachweise des *Albumins* in den durch Ferrocyankalium erzeugten Niederschlägen die Mehrzahl der Farbenreactionen der Eiweifskörper dienen kann.

G. Marpmann[3]) bedient sich zur Bestimmung des *Albumins* in wässerigen Lösungen des *Refractometers*[4]). Der Brechungsindex wird beeinflufst durch Salze. Um das Eiweifs im *Harne* zu bestimmen, fällt man 100 ccm des letzteren mit verdünnter Essigsäure und Rhodankalium aus, filtrirt, löst den Niederschlag in 10 ccm Sodalösung vom Brechungsindex 1,3345 und prüft im Refractometer.

B. Vas[5]) machte kritische Bemerkungen über die Anwendbarkeit einiger neuerer Eiweifsreactionen, um *Albumin* im *Harne* aufzufinden.

Crocco[6]) machte auf Fehlerquellen beim Nachweise von *Albumin* im ikterischen *Harne* aufmerksam und gab an, wie dieselben umgangen werden können.

G. Spiegler[7]) benutzt zum Nachweis von Spuren *Albumin* im *Harn* eine Auflösung von Quecksilberchlorid, Weinsäure und Saccharose, welche Er über den mit Essigsäure versetzten und eventuell filtrirten Urin schichtet. Ist Eiweifs zugegen, so bildet

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1072. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 439. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 420. — [4]) Vgl. Ellinger, JB. f. 1891, 2573. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 942. — [6]) Daselbst 1892a, 338. — [7]) Ber. 1892, 375.

sich an der Berührungsstelle ein weifslicher, scharf abgegrenzter Ring. Bei Vorliegen stark diabetischer Harne erleidet das Verfahren eine Abänderung. In Gegenwart von Pepton tritt die Reaction nicht auf, dagegen in Anwesenheit von Propepton.

L. A. Hallopeau[1]) fällt bei der Bestimmung des *Peptons* die von anderen Eiweifsstoffen befreite neutrale oder schwach saure Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd in grofsem Ueberschusse, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet bei 106 bis 108° und wägt. Durch Multiplication des gefundenen Gewichtes mit 0,666 ergiebt sich die Menge des Peptons.

A. Denaeyer[2]) erörterte die rasche Werthbestimmung der *Peptone* des Handels. Hierzu dient Alkohol, welcher Peptone, Acidalbumine, Albumosen und Leim ausfällt, nicht aber die Extractivstoffe des Fleisches, die Zersetzungsproducte der Albumine (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure) und des Leimes (Alanin, Glycocoll, Amidobuttersäure). Ein gutes Pepton liefert mit Alkohol 70 Proc. Niederschlag, ein schlechtes weniger.

Auch C. W. Heaton und S. A. Vasey[3]) besprachen die Analyse der *Peptone.* Sie bestimmen Wasser, Asche, Stickstoff, ferner nach einer Modification des Denaeyer'schen Verfahrens (siehe die vorstehende Abhandlung) das durch Alkohol Fällbare. In letzterem ermitteln Sie die Gehalte an Albumin, Albumosen und Leim.

E. Baudin[4]) erörterte die Untersuchung von *Terpentinöl* auf *Harzöl.*

L. de Koningk[5]) theilt nicht Hehner's[6]) Ansicht, dafs die Behandlung der Bleisalze mit Aether ungeeignet sei, um *Oelsäure* neben gesättigten *Fettsäuren* zu bestimmen, giebt aber zu, dafs bei starkem Vorwalten der festen Säuren das Verfahren unbrauchbar wird. In diesem Falle löse man die Fettsäuren in siedendem Alkohol, lasse die Hauptmenge der festen Säuren auskrystallisiren und bestimme die Oelsäure in der Mutterlauge.

---

[1]) Compt. rend. **115**, 356. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 459. — [3]) Daselbst. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 324 (Ausz.). — [5]) Chem. News **66**, 259. — [6]) Dieser JB., S. 2576.

Th. Salzer[1]) behandelte die Prüfung des *Oleïns (Oelsäure)* auf einen Zusatz von flüssigen *Kohlenwasserstoffen*, in erster Linie auf *Mineralöle* und *Harzöle*.

H. R. Procter[2]) machte nähere[3]) Angaben über die technische Analyse des *Gambirs*, um darin die *Gerbstoffe* zu bestimmen.

E. Dieterich[4]) besprach die Anwendung der v. Hübl'schen[5]) Jodadditionsmethode für die Analyse von *fetten Oelen*. Er erklärt dieselbe namentlich zur Untersuchung von *Olivenöl* für sehr geeignet.

D. Holde[6]) bestätigte und vervollständigte Seine[7]) Angaben über die Art und Weise, wie *fette Oele* nach der v. Hübl'schen[8]) Jodadditionsmethode zu prüfen sind.

W. Fahrion[9]) machte weitere[10]) Angaben über die Untersuchung *fetter Oele* nach der v. Hübl'schen[8]) Jodadditionsmethode. Er bestätigt abermals Holde's[11]) Befund, dafs zur Erhaltung constanter Resultate ein erheblicher Jodüberschufs erforderlich ist. Ferner machte Er noch auf anderweitige Vorsichtsmafsregeln bei Ausführung des Verfahrens aufmerksam.

W. Maxwell[12]) studirte weiter[13]) die Methoden zur Bestimmung des *Fettes* in *Vegetabilien*.

A. Gassend[14]) fand, dafs einige afrikanische *Olivenöle* bei der Prüfung auf *Sesamöl* mit Hülfe von Zucker und Salzsäure Rosa- bis Rothfärbungen lieferten, obgleich sie unverfälscht waren[15]). Spectroskopisch verhielten sich diese Färbungen von den durch Sesamöl hervorgebrachten verschieden. Noch einfacher gelingt die Unterscheidung durch Hinzufügen von Natriumdisulfat, welches bei fünf Minuten Stehenlassens die Rothfärbung für reine Olivenöle verschwinden macht, während bei Sesamöl enthaltenden die Farbe 10 bis 40 Minuten lang anhält.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 965. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 329. — [3]) JB. f. 1891, 2526. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 345. — [5]) JB. f. 1884, 1823. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 1176. — [7]) JB. f. 1891, 2556. — [8]) JB. f. 1884, 1823. — [9]) Chemikerzeit. 1892, 862, 1472. — [10]) JB. f. 1891, 2556. — [11]) Daselbst. — [12]) Chem. News 65, 126. — [13]) JB. f. 1891, 2553. — [14]) Chem. Centr. 1892a, 459. — [15]) Vgl. Lalande und Tambon, JB. f. 1891, 2557.

V. Villavecchia und G. Fabris[1]) haben die Baudouin'sche Reaction[2]) zur Erkennung von *Sesamöl* in fremden Oelen der Art abgeändert, dafs sie jetzt[3]) auf alle *Olivenöle* anwendbar ist.

Auch G. Ambühl[4]) beschrieb eine Modification des Verfahrens zur Prüfung auf *Sesamöl* in anderen Oelen nach Baudouin's Princip und theilte die von Ihm mit der Methode bei reinen *Olivenölen* verschiedener Herkunft erhaltenen Resultate mit.

E. Milliau[5]) gab Methoden an, um die Reinheit von *Coprahöl* und *Palmöl* nachzuweisen, und zwar unter Feststellung des Lösungsvermögens in Alkohol.

J. Pinette[6]) extrahirt *Leinöl* behufs seiner Werthbestimmung mit Aether.

A. Reh[7]) bemerkt hierzu, dafs der Aether nur das unoxydirte *Leinöl* ausziehen würde, weshalb das Verfahren ungeeignet ist, indem gerade die besseren Leinölsorten am reichsten an *Linoxygen* sind, welches in Aether unlöslich ist.

F. Coreil[8]) besprach den Nachweis einer Verfälschung des *Leinöles* durch *Harzöle* und die Bestimmung der zugesetzten Menge der letzteren.

W. Fahrion[9]) schrieb über die Prüfung von *Leinölfirnifs*.

A. Wilson[10]) berichtete über die Bestimmung von *Wasser* und *freien Fettsäuren* in *Seifen*.

F. B. Power[11]) machte Angaben über die Prüfung des *Wintergreenöls* und des *Salicylsäure-Methyläthers* auf fremde ätherische Oele oder Petroleum.

Derselbe[12]) hat die Unterscheidung des natürlichen *Wintergreenöls* vom synthetischen besprochen.

Schimmel & Co.[13]) schrieben über die Bestimmung des *Zimmtaldehyds* im *Cassiaöl*.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 509. — [2]) Mit Zucker und Salzsäure; vgl. Dietrich, JB. f. 1886, 2162. — [3]) Vgl. Lalande und Tambon, JB. f. 1891, 2557. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 808. — [5]) Compt. rend. **115**, 517. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 281. — [7]) Daselbst, S. 350. — [8]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 80 (Ausz.). — [9]) Chemikerzeit. 1892, 171. — [10]) Chem. News **66**, 200. — [11]) Chem. Centr. 1892a, 547. — [12]) Pharm. Rundschau **10**, 7. — [13]) Chem. Centr. 1892a, 92.

Es ist über den Nachweis von *Geranium-* im *Rosenöl* berichtet worden [1]).

E. Mesnard [2]) versetzt *Sandelöl* mit reiner Schwefelsäure, um dasselbe auf Verfälschungen zu prüfen. Reines Sandelöl liefert eine klebrige Flüssigkeit, die rasch teigig und endlich fest wird. Die Masse zeigt eine graublaue oder grauliche Farbe. Verfälschtes Oel giebt dagegen eine nicht ganz feste Masse von dunkler Farbe.

W. Kinzel [3]) machte Vorschläge zur Prüfung des *Perubalsams.*

H. Beckurts und W. Brüche [4]) stellten experimentelle Untersuchungen über die Werthbestimmung der *Harze* wie *Balsame* an und machten auf Grund der erhaltenen Resultate Vorschläge zur Begutachtung der Echtheit von *Copaiva-*, *Peru-* und *Tolubalsam*, *Styrax*, *Benzoë-*, *Jalapenharz*, *Asa foetida*, *Galbanum* und *Ammoniakharz.*

E. Hirschsohn [5]) benutzt zum Nachweise des *Colophoniums* im *Dammarharze* das Verhalten der festen Harze gegen wässeriges Ammoniak, welches jenes ziemlich leicht zu einer opalescirenden Flüssigkeit auflöst, die durch Säure gefällt wird. Dammarharz liefert einen gelblichen oder rötlichen Auszug, der beim Ansäuern höchstens opalescirend wird, aber kaum einen Niederschlag ergiebt.

E. Kressel [6]) machte Mittheilungen über die Analyse von *Copalharzen.*

C. Mangold [7]) beschrieb die Analyse des *Siegellacks*, um in diesem die Mineralbestandtheile, ferner Colophonium und Schellack, zu bestimmen. Der Siegellack wird mit Alkohol gekocht, der bei 110° getrocknete unlösliche Theil gewogen und in dem Filtrate die Jodzahl bestimmt. Da Colophonium und Schellack die Jodzahlen 115 resp. 6 haben, so läfst sich beider Menge aus dem Gewichte an löslicher Substanz und der gefundenen Jodzahl berechnen.

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 147. — [2]) Compt. rend. **114**, 1546. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 719. — [4]) Arch. Pharm. **230**, 64, 81. — [5]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1892, 609. — [6]) Chem. News **65**, 90, 103. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 75.

Zune[1]) benutzt zum Nachweise von *Harzöl* im *Terpentinöl* das Refractometer. Das Oel wird direct untersucht, sodann zu drei Viertel überdestillirt und jedes Viertheil getrennt geprüft. Bei reinem Terpentinöle zeigen die einzelnen Fractionen annähernd den Brechungsindex des ursprünglichen Oeles.

R. Henriques[2]) lieferte Beiträge zur analytischen Untersuchung von *Kautschukwaaren*. Es handelt sich um die Bestimmung des *gesammten* und des sogenannten *vulkanisirten Schwefels*, ferner um die Untersuchung von *Kautschuksurrogaten* (Oelsurrogat, Tastice, Taktis). Eine quantitative Trennung der letzteren vom Kautschuk gelang nicht. — Derselbe stellte Versuche über das Auflösen von *Hartgummi* an.

Heinzerling[3]) besprach die Werthbestimmung von *Kautschukwaaren*. Die Arbeit ist vorwiegend technisch-chemischen Inhaltes.

G. Posetto[4]) kocht *Teigwaaren* zum Nachweise gelber *Theerfarbstoffe* mit salzsäurehaltigem Wasser und weifsen Wollfäden, welche den eventuell vorhandenen Farbstoff aufnehmen. Man bringt die mit kaltem Wasser gewaschenen Fäden in Ammoniak enthaltendes Wasser, welches den Farbstoff auszieht und nach dem Ansäuern durch Salzsäure an neue Wollfäden wieder abgiebt. Mit diesen wird die weitere Prüfung angestellt.

Chiappe[5]) behandelte den Nachweis künstlicher *gelber Farbstoffe (Martiusgelb, Chrysoïdin, Naphtolgelb, Tropäolin, Citronin* etc.) in *Nahrungsmitteln (Zuckerwaaren, Butter* und *Käse)*.

A. Robertson und J. J. Hofmann[6]) lieferten einen Beitrag zur chemischen Untersuchung von *Handschriften* resp. *Tinten*.

O. Schluttig und G. S. Neumann[7]) machten Angaben über die Prüfung von *Tinten*. Es sei auf die Arbeit verwiesen.

A. Etard[8]) erörterte die Analyse der aus lufttrockenen, grünen Pflanzentheilen erhaltenen *Chlorophyllauszüge*.

---

[1]) Compt. rend. **114**, 490. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1595, 1623, 1644. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 762. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 51; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 57 (Ausz.). — [5]) Chem. Centr. 1892b, 427; Staz. sperim. agrar. ital. **23**, 104 (Ausz.). — [6]) Chem. Centr. 1892a, 834. — [7]) Chem. News **65**, 63. — [8]) Compt. rend. **114**, 1116.

G. Kottmeyer[1]) machte Vorschläge zur Qualitätsbeurtheilung der käuflichen Präparate von *Chlorophyll*, welche in der Technik Anwendung finden, z. B. zum Färben einiger Fette. Um in den Präparaten das *Xanthophyll* aufzusuchen, fälle man die Farbstoffe aus ätherischer Auflösung mit gepulvertem Aetzbaryt und behandele den Niederschlag mit warmem Alkohol, welcher nur den gelben Stoff aufnimmt. Um den Gesammtfarbstoff zu bestimmen, löst Er 1 g des Präparates in wässerigem Aether, schüttelt mit Blutkohle, filtrirt und extrahirt den Niederschlag mit Aether. Es geht nur das Fett in Lösung, welches nach dem Verdunsten und Trocknen gewogen wird. Durch Abziehen seiner Menge von 1 ergiebt sich die Quantität der gesammten Farbstoffe.

A. v. Planta und E. Schulze[2]) schrieben über die Bestimmung des Gehaltes an *Stachyose* in den Wurzelknollen von *Stachys tuberifera*. Sie bestimmten die erstere durch polarimetrische Untersuchung des geklärten Saftes, da andere optisch active Substanzen kaum zugegen sind.

G. Cugini[3]) berichtete über die Bestimmung des *Sandes* in *Pflanzensamen*.

J. van den Berghe[4]) hat in *Leinsamenmehl* und in *Leinsamenkuchen* Verfälschungen angetroffen mit Sand, kalkreichen Erden, Erdnufs-, Bucheckern-, Rübsenkuchen u. s. w.

L. Hiltner[5]) veröffentlichte ein Verfahren, um Verfälschungen von *Erdnufsmehlen* und *-kuchen* annähernd quantitativ zu bestimmen. Die Methode gründet sich auf die Jodstärkereaction, da die Erdnüsse Stärke enthalten, die zur Verfälschung gewöhnlich verwendeten Samen jedoch nicht.

M. Holz[6]) verwendet Phloroglucin und Carbolwasser bei der Bestimmung des Feinheitsgrades von *Mehl*. Es gelingt in dieser Weise auch der Nachweis des *Roggenmehls* im *Weizenmehle*. Derselbe hat *Soldatenbrot* analysirt.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 339. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 41, 123. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 568. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 147. — [5]) Landw. Vers.-Stat. 40, 351. — [6]) Chem. Centr. 1892a, 449; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 471 (Ausz.).

Th. Waage[1]) kritisirte die Methoden zum Nachweise des *Weizenmehles* im *Roggenmehle.* Letzteres wird mit ersterem, nicht aber Weizenmehl mit Roggenmehl verfälscht.

A. Kleeberg[2]) benutzt zum Nachweise von *Weizen-* im *Roggenmehle* die Fähigkeit des ersteren und das Unvermögen des anderen, Kleber zu liefern.

M. Weibull[3]) beschrieb die Bestimmung des *Fettes* im *Brot.* Da die einfache Extractionsmethode zu niedrige Resultate ergeben würde, so kocht Er 1 bis 3 g Brotpulver mit 15 bis 30 ccm Wasser unter Zusatz von 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang, neutralisirt durch Marmorpulver, breitet die dickflüssige Masse auf Papier aus, trocknet bei 100° und extrahirt nun mit Aether.

A. Baudry[4]) hat über *Stärkemehlsorten* des Handels geschrieben.

H. Kremla[5]) schrieb über Analysen von *Obst.*

C. Heyer[6]) behandelte weiter[7]) die Analyse der *Melassenschlempekohle.*

E. Hanausek[8]) arbeitete über die Prüfung des erschöpften oder gebrauchten *Thees* und seinen Nachweis im frischen Thee.

W. Seifert[9]) hat Verfälschungen von *Theebruch* mit Holzkohle, Silicaten und Sand beobachtet. Er machte auch Angaben über die Bestimmung des *Theïns.*

A. Domergue und Cl. Nicolas[10]) lieferten analytische Grundlagen für das Studium des *Thees* und *Kaffees.* Im Thee bestimmen Sie die Feuchtigkeit, die Asche, die löslichen Mineralstoffe, das *Theïn*, das Wasserextract, das *Mangan.* — Um das Theïn zu ermitteln[11]), koche man 5 g Thee einige Minuten lang mit 50 bis 60 ccm Wasser aus, versetze den Auszug mit 100 ccm

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 640. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1071. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 450. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 78 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 483. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 1355. — [7]) JB. f. 1891, 2564. — [8]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 100, 231; Chem. Centr. 1892a, 605; 1892b, 584. — [9]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 100. — [10]) Chem. Centr. 1892a, 833. — [11]) Siehe auch Dieselben, Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 344 (Ausz.).

3 procentiger Quecksilberacetatlösung, filtrire, wasche mit siedendem Wasser aus, enge auf 20 bis 25 ccm ein, füge 2 g Magnesia und $^1/_{15}$ g Glaspulver oder Sand hinzu, verdampfe zur Trockne und extrahire mit einem Gemische aus gleichen Theilen Chloroform und Benzin. Der Verdampfungsrückstand des Auszuges stellt das Theïn vor.

Moscheles und R. Stelzner[1]) berichteten über die Analyse der *Kaffeesurrogate*, namentlich über die Bestimmung des *Extractgehaltes* der letzteren.

Es sind Vereinbarungen schweizerischer Chemiker betreffend die Untersuchung von *Gewürzen* veröffentlicht worden[2]).

T. F. Hanauseck[3]) schrieb über die Prüfung der *Gewürze* u. s. w.

Derselbe[4]) machte Mittheilungen über den Nachweis einer Verfälschung des *Safrans* durch Bestäuben mit Weizenmehl.

E. Vinassa[5]) schrieb über Untersuchungen von *Safran* und sogenannten *Safransurrogaten* auf mikroskopischem, chemischem und physikalischem Wege.

G. Rupp[6]) machte Angaben über die *Majoransorten* des Handels. Der analytisch chemische Theil handelt lediglich von dem *Aschengehalte* des deutschen und französischen, trockenen Majorans (Origanum majorana).

W. F. K. Stock[7]) bestimmt im weifsen *Pfeffer*, um Verfälschungen desselben zu entdecken, den Aschengehalt. Letzterer darf 3 Proc. nicht übersteigen. Die Asche enthält höchstens 60 Proc. an kohlensaurem Calcium.

E. Prior[8]) untersuchte *Hopfen* in der Weise auf *Schwefelung*, dafs Er 10 g von jenem mit 200 ccm Wasser eine halbe Stunde lang behandelt, vom filtrirten Auszuge 50 ccm mit einem etwa 1,5 g schweren Stäbchen chemisch reinen Zinks und 25 ccm chemisch reiner Salzsäure vom spec. Gewichte 1,125 versetzt und nun mit

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 281. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 389. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1494. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 489. — [5]) Arch. Pharm. 231, 353. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 681. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 452 f. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 226 (Ausz.).

einer Bleiessiglösung prüft, ob das austretende Gas Schwefelwasserstoff enthält.

M. Schroeder[1]) hat Untersuchungen über die Bestimmung des *Zuckers* in *Cacaowaaren* angestellt, wobei auch die Aufsuchung von *Stärkezucker* berücksichtigt wurde. Weiter studirte Er die Ermittelung von *Stärke*, *Cellulose*, *Theobromin* und *Fett* in den *Cacaobohnen*. Im Fette der Kamerunbohne war ein *Cholesterin*, $C_{26}H_{44}O$, enthalten, welches in feinen, silberartig aussehenden Blättchen vom Schmelzpunkte 244° krystallisirte, mit dem gewöhnlichen Cholesterin nicht identisch war und im Rinder- und Hammelfett nicht vorkommt.

S. Gabriel[2]) hat Hönig's[3]) Verfahren zur Bestimmung der *Rohfaser* durch Erhitzen der *Vegetabilien* mit Glycerin auf 210°, wobei Eiweiſs und Stärke in Lösung gehen, derart abgeändert, daſs dem Glycerin etwas Aetzkali zugesetzt wird. In dieser Weise resultirt eine reinere Rohfaser als nach Hönigs Vorschrift.

W. Herzberg[4]) schrieb weiter[5]) über *Papierprüfung*, und zwar über den Nachweis von *Holzschliff* im Papier, die Bestimmung der Art der *Leimung*, der Leimfestigkeit und des Aschengehaltes, sowie über die mikroskopische Untersuchung.

R. Finkener[6]) hat das Verfahren von Godeffroy[7]) zur Bestimmung des *Holzschliffes* im *Papiere* einem kritischen Studium unterworfen. Die Methode liefert unsichere Resultate.

F. v. Höhnel[8]) schrieb weiter[9]) über die qualitative und quantitative Untersuchungsmethode der *Feinpapiere* mit Hülfe von Jod und Schwefelsäure.

Berthelot und André[10]) haben in *Ackerböden* den in organischen Verbindungen und den im Gyps enthaltenen *Schwefel* bestimmt. Auſserdem stellten Sie das Verhältniſs zwischen *Kohlenstoff*, Stickstoff und Schwefel in der organischen Substanz der Erden fest.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 173. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 370. — [3]) JB. f. 1890, 2516. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 947. — [5]) JB. f. 1891, 2563. — [6]) Chem. Centr. 1892a, 684. — [7]) JB. f. 1889, 2521. — [8]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 55, 75. — [9]) JB. f. 1889, 2521. — [10]) Compt. rend. 114, 43; Bull. soc. chim. [3] 7, 435.

Dieselben[1]) erörterten die Bestimmung der Mineralsubstanzen in der *Ackererde*.

E. B. Voorhees[2]) hat in 108 Mustern nitratfreier *Dünger* den *Stickstoff* vergleichsweise nach der ursprünglichen[3]) und nach der durch Gunning[4]) modificirten Kjeldahl'schen Methode[5]) bestimmt. Die Uebereinstimmung war eine sehr gute. Er befürwortet den Gebrauch der Gunning'schen Modification, welche im Ersatze des Quecksilberoxyds durch Kaliumsulfat besteht. Um in Gegenwart von Nitraten den Stickstoff (Totalstickstoff) zu bestimmen, erhitze man zunächst schwach mit Salicylsäure enthaltender Schwefelsäure, schwefelsaurem Kalium und Schwefelzink, worauf gekocht wird, bis die Flüssigkeit entfärbt ist.

V. Edwards[6]) reducirt für die Bestimmung des *Stickstoffs* in *Düngemitteln* u. s. w. die in letzteren etwa enthaltenen Nitrate durch Zink, Eisendraht und Salzsäure in einem eisernen, verzinnten Kolben, worauf weiter nach Kjeldahl's Methode[5]) verfahren wird. Da durch Einwirkung des Stickstoffs der Luft auf den oxydirten Eisendraht stets etwas Ammoniak entsteht, so mufs eine durch blinde Versuche zu präcisirende Menge Stickstoff in Abzug gebracht werden.

Die Vereinigung der officiellen Agriculturchemiker der Vereinigten Staaten Nordamerikas hat Methoden zur Bestimmung des *Stickstoffs* in *Düngemitteln* festgestellt[7]), auf welche hiermit verwiesen sei.

Dieselbe „Association of Official Agricultural Chemists" Nordamerikas hat ferner für 1890 bis 1891 einheitliche Methoden zur Bestimmung der drei Löslichkeitsformen der *Phosphorsäure* und der *Feuchtigkeit* in *Düngemitteln* aufgestellt, auf welche Normen hiermit verwiesen sei[8]).

F. B. Dancy[9]) besprach die Ermittelung der *assimilirbaren Phosphorsäure* in Baumwollensamenmehl enthaltenden *Düngern*. Das *Baumwollsamenmehl*, welches im Süden der Vereinigten Staaten

[1]) Ann. chim phys. [6] 25, 289. — [2]) U. S. Depart. agriculture, Bull. Nr. 35, S. 85. — [3]) JB. f. 1883, 1585. — [4]) JB. f. 1889, 2428, 2431. — [5]) JB. f. 1883, 1585 f. — [6]) Chem. News 65, 241, 265. — [7]) Daselbst, S. 257. — [8]) Daselbst 66, 107. — [9]) Daselbst 65, 162, 170.

Nordamerikas den Düngemitteln zugesetzt wird, löst sich leicht und vollständig in Salpetersäure auf und seine Gegenwart verhindert die Ausfällung der Phosphorsäure durch Molybdänlösung. Solche Düngemittel müssen vor der Analyse verascht werden, um dann den Rückstand mit Salzsäure auszuziehen u. s. w.

J. A. Alén[1]) besprach die Conservirung der *Milch* für die chemische Analyse.

Die siebente Versammlung der *Vereinigung amtlicher landwirthschaftlicher Chemiker Nordamerikas* hat Normen für die *Milchanalyse* aufgestellt, um Trockensubstanz, Fett, Proteïnstoffe, Milchzucker und Asche zu bestimmen[2]).

N. Kowalewsky[3]) studirte das Verhalten der *Milch* zum *Guajakharz* in Gegenwart und bei Abwesenheit von Terpentinöl.

H. D. Richmond[4]) berichtete über die Beziehung zwischen specifischem Gewicht, Fett und den anderen *fixen Substanzen* in der *Milch*.

Ein Anonymus[5]) machte Angaben über die *Milchuntersuchung* in der *Käserei*, sowie über die Prüfung des *Labs*.

G. Courant[6]) berichtete über die Reaction der *Kuh-* und *Frauenmilch* und ihre Beziehungen zu derjenigen des *Caseïns* und der Phosphate. Frische Milch reagirt alkalisch auf Lackmus, sauer auf Phenolphtaleïn. Das Caseïn verhält sich wie eine schwache Säure und scheint 1 bis 3 Aeq. Alkali binden zu können. Die Monoalkaliverbindung reagirt noch alkalisch auf Lackmoïd, die Triverbindung neutral auf Phenolphtaleïn. Dicalcium- und Dinatriumcaseïn gerinnen mit Lab nur in Gegenwart eines löslichen, neutralen Calciumsalzes. Im Original folgen Angaben über das Verhalten der Kuh- und Frauenmilch gegen Lab, auch nach Zusatz von Phosphorsäure oder Chlorcalcium.

L. Carcano[7]) zieht zur Bestimmung des *Stickstoffs* in *Milch* und *Milchproducten* die Kjeldahl'sche Methode der Dumas'schen

[1]) Biederm. Centr. 1892, 549. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 187; Chem. News 65, 305. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 342. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 582. — [5]) Daselbst, S. 944. — [6]) Daselbst 1892a, 338; Biederm. Centr. 1892, 161; vgl. JB. f. 1891, 2298. — [7]) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 261.

vor. In einigen Milchsorten bestimmte Er auch die Eiweifskörper nach Ritthausen.

Ein Anonymus [1]) machte Angaben über die längere Conservirung von *Milchproben* für die Analyse, wenn es sich um die Bestimmung des *Fettes* handelt.

G. Marpmann [2]) erörterte die Benutzung des *Refractometers* bei *Milchuntersuchungen*.

H. D. Richmond [3]) fand, dafs bei der Filtration der *Milch* fast alles *Fett* zurückbleibt. Bestimmt man die Dichte der Milch vor und nach dem Filtriren, so giebt die Differenz beider Werthe, dividirt durch 0,0008, den Procentgehalt an Fett und das specifische Gewicht des Filtrates, vermindert um 1, und durch 0,004 dividirt, die übrigen *fixen Stoffe* der Milch.

H. Leffmann und W. Beam [4]) gaben eine genaue, schnell ausführbare Methode zur Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* an. Ein bestimmtes Volum (15 ccm) der letzteren wird mit einem Gemische (3 ccm) von gleichen Theilen Amylalkohol und Fett, ferner mit concentrirter Salzsäure bis zur Wiederauflösung des Caseïns versetzt. Das etwa 30 ccm haltende Fläschchen, dessen Hals so graduirt ist, dafs auf 1,5 ccm 86 Theilstriche kommen. wird nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Nullpunkte angefüllt, worauf man ein bis vier Minuten lang centrifugirt und dann das Volum des in den Hals emporgestiegenen Fettes abliest, von welchem dasjenige des zugesetzten Fettes natürlich abzuziehen ist. Jeder Theilstrich des Differenzvolums zeigt 0,1 Gew.-Proc. Butterfett in der Milch an.

O. Hehner [5]) empfahl das vorstehende Verfahren zur *Milchfett*bestimmung.

H. D. Richmond [6]) stellte Versuche an über die Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* nach dem Verfahren von Leffmann und Beam [7]), welches Er in etwas abgeänderter Form zur Anwendung empfiehlt.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 944. — [2]) Daselbst, S. 420. — [3]) Daselbst 1892a, 573, 574. — [4]) Daselbst, S. 967. — [5]) Daselbst 1892b, 133. — [6]) Daselbst. S. 635. — [7]) Dieser JB., diese Seite.

W. Frear und G. L. Holter[1]) beschrieben zwei neue Methoden zur Bestimmung des *Fettes* in der *Milch*, von denen die eine von Short, die andere von Cochran herrührt. — Short's neueres Verfahren unterscheidet sich vom früheren[2]) nur dadurch, dafs statt der Mefsröhre jetzt ein Kölbchen mit graduirtem Halse zur Anwendung kommt. — Bei Cochran's Methode werden 5 ccm Milch mit 2,5 ccm Schwefelsäure vom spec. Gewichte 1,82 und 2,5 ccm Essigsäure vom spec. Gewichte 1,073 versetzt, worauf man 5 bis 6 Minuten lang im siedenden Wasserbade erhitzt, durchschüttelt, rasch erkalten läfst, 4 ccm Aether hinzufügt, umschüttelt und so lange erhitzt, bis aller Aether vertrieben und alles Fett an die Oberfläche gelangt ist. Sodann führt man das Ganze in einen Kolben mit graduirtem Halse über, spült mit heifsem Wasser nach und liest das Volum der Fettschicht ab.

A. Partheil[3]) erinnerte an die Nothwendigkeit, bei Schmidt's[4]) Methode zur Bestimmung des *Milchfettes* die vorgeschriebene concentrirte und nicht etwa verdünnte Salzsäure anzuwenden.

A. H. Stokes[5]) beschrieb zur schnellen Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* nach dem Principe von W. Schmidt[6]) einige *Apparate*, welche zur Ersetzung der Vorrichtungen Molinari's[7]) bestimmt sind.

G. Baumert[8]) hat die Methode von W. Schmidt[9]) zur Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* etwas abgeändert; unter Anderem empfahl Er die Anwendung wasserhaltigen Aethers für die Extraction des Fettes. Die Modificirung des Verfahrens durch Pinette[10]) erkennt Er nicht an.

Graffenberger[11]) besprach die Bestimmung des *Milchfettes* mit Hülfe des *Lactobutyrometers*.

E. H. Farrington[12]) hat die Resultate der Bestimmung des

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 350 (Ausz.). — [2]) Vgl. JB. f. 1889, 2530. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 187. — [4]) JB. f. 1888, 2595. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 342. — [6]) JB. f. 1888, 2595. — [7]) JB. f. 1891, 2590. — [8]) Chem. Centr. 1892a, 831. — [9]) JB. f. 1888, 2595. — [10]) JB. f. 1891, 2566. — [11]) Chem. Centr. 1892a, 242; Landw. Vers.-Stat. 41, 43. — [12]) Chem. Centr. 1892b, 274.

Fettes in der *Milch* nach Babcock's [1]) Verfahren mit den Ergebnissen der industriellen Ausbeuten an Butter verglichen. Die Uebereinstimmung war eine befriedigende. — Weiter theilte Derselbe Beobachtungen über die Ergebnisse verschiedener *Entrahmungsverfahren* mit.

W. Thörner [2]) beschrieb in ausführlicher Weise ein Verfahren zur schnellen und genauen Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* mit Hülfe des sogenannten *Milchwerthmessers*. Das Wesentlichste bei dieser Methode ist, dafs mit alkoholischer Kalilösung verseift, sodann angesäuert, centrifugirt und das Volum der abgeschiedenen Fettsäuren bei 100° gemessen wird.

Zufolge Krüger [3]) ist Thörner's [4]) *Milchwerthmesser* zur Bestimmung des *Fettes* in der Voll*milch* sehr geeignet, nicht aber für die Untersuchung der Magermilch.

Unter der Ueberschrift „Die *Acid-Butyrometrie* als Universal-Fettbestimmungs-Methode“ ist die für dieses, von N. Gerber herrührende Verfahren dienende *Vorrichtung (Butyro-Centrifuge)* beschrieben worden [5]).

J. Neumann [6]) besprach die Ermittelung des *Fettgehaltes* der *Milch* vermittelst der neuen sogenannten *Laktokritsäure*, das ist eines Gemisches aus 100 Vol. Milchsäure und 5 bis 8 Vol. Salzsäure, nach den Angaben des Bergedorfer Eisenwerkes. Nach dem neuen modificirten Verfahren wird das Milchsäuregemisch erwärmt, die Milch (1 Vol.) hinzugegeben, sodann bei 60° centrifugirt. Das Caseïn geht vollständig in Lösung. Das Verfahren giebt für fettreiche und -arme Milch Resultate, welche mit denjenigen der Gewichtsanalyse übereinstimmen. Bei sehr stark entrahmter Milch versagt die Methode indefs.

W. Thörner [7]) machte Angaben über das Verhältnifs des Gehaltes der *Milch* an *Rahm* zum Gehalte an wahrem *Butterfett*.

H. v. Törring [8]) sprach über die Bestimmung des Fettes im *Rahm* nach der aräometrischen Methode. Der Rahm wird je

[1]) JB. f. 1890, 2559. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 429. — [3]) Daselbst, S. 994. — [4]) Siehe vorstehende Arbeit. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 1839. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 760. — [7]) Chemikerzeit. 1892, 757. — [8]) Chem. Centr. 1892a, 723.

nach seinem Fettgehalte mit 2,5 bis 10 Vol. Wasser verdünnt und die Emulsion genau so wie Milch behandelt.

P. Vieth[1]) sprach über *Milchanalysen* der Aylesbury-Dairy-Comp. und machte Bemerkungen über Adam's[2]) Methode zur Bestimmung des *Milchfettes*.

W. Thörner[3]) machte weitere[4]) Angaben über die *Milchsäurebestimmung*. Er erinnert daran, dafs Er *Säuregrade* diejenige Anzahl $^1/_{10}$-Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallauge nennt, welche 10 ccm *Milch* in Gegenwart von Phenolphtaleïn neutralisirt. Ganz frische Milch zeigt 8 bis 16 Säuregrade, Marktmilch mehrere Stunden lang constant 10 bis 18 Grade, worauf nach weiteren 6 Stunden Stehens in kühlen Räumen die Säure auf 14 bis 25, nach weiteren 24 Stunden auf 17 bis 60 und nach ferneren 48 Stunden auf 30 bis 100 steigt. Milch mit dem Säuregrade 23 gerinnt beim Aufkochen. Ein Säuregrad entspricht 0,009 Proc. Milchsäure.

Ein Anonymus[5]) hält die Angabe der *Milchsäure* in „Säuregraden" nicht für so geeignet, wie die Ausrechnung auf pro Mille an Säure in der *Milch*. 1 ccm $^1/_{10}$-Normallauge sättigt 0,0225 g Milchsäure.

A. H. Gill[6]) klärt *Milch* zur Bestimmung des *Milchzuckers* durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit Essigsäure und aufgeschlemmtem Thonerdehydrat, worauf filtrirt wird.

G. Denigès[7]) scheidet vor der Bestimmung des *Milchzuckers* die *Eiweifs*stoffe der *Milch* durch Metaphosphorsäure oder ihr Natriumsalz ab. 10 ccm Milch werden mit 2,5 ccm 5 procentiger Metaphosphatlösung und 60 bis 70 ccm Wasser geschüttelt, worauf man 0,5 ccm Salzsäure hinzufügt, auf 100 ccm verdünnt und filtrirt. Die ersten Tropfen gehen trübe durchs Filter, weshalb sie verworfen werden. Das völlig eiweifsfreie Filtrat wird mit Fehling-scher Flüssigkeit titrirt oder im Polarimeter beobachtet. Ist der Milch Rohrzucker zugesetzt worden, so verwendet man statt der Salzsäure 0,3 ccm Essigsäure.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 471 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1885, 1987. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1469, 1519. — [4]) JB. f. 1891, 2721. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 639. — [6]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 61. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 7, 493.

T. Günther[1]) gab zwei Formeln an, um auf Grund der Gehalte einer *Milch* an Fett und Trockensubstanz zu beurtheilen, ob die Milch verfälscht sei.

Jensen und Lunde[2]) erkannten als die Ursache der abnormen Beschaffenheit von *Milch* und *Rahm* einer dänischen Besitzung die Anwesenheit einer Bacterienart *(Bacterium foetidum lactis)*, welche durch Unreinlichkeit sich verbreitet hatte. Zehn Minuten langes Erwärmen auf 65° tödtete das Bacterium. — Der sogenannte Kohlgeschmack der *Butter* hängt ebenfalls von Bacterien ab. Auf 65° erhitzter Rahm lieferte gute Butter, auch wenn die Milch fehlerhaft gewesen war. — Um pasteurisirte Milch haltbar zu machen, ist dieselbe nach dem Erhitzen auf 70° rasch abzukühlen.

K. Ilkewitsch[3]) sprach vom Nachweise der *Tuberkelbacillen* in der *Milch*.

W. Thörner[4]) hat über die Untersuchung der *Milch* auf *Tuberkelbacillen* gearbeitet.

C. Besana[5]) hat Untersuchungen über die *Schafmilch* angestellt, und zwar über die Ausbeute an derselben, das specifische Gewicht, die Gröfse der Fettkügelchen, die Zusammensetzung und die Gerinnung der Milch.

A. Bourgougnon[6]) gab an, in welcher Weise man aus der Zusammensetzung einer mit Rohrzucker versetzten, condensirten *Milch* die Zusammensetzung der zur Herstellung der letzteren verwendeten Milch durch Berechnung ableiten kann.

E. Reich[7]) stellte Beziehungen auf zwischen dem specifischen Gewichte der *Molken* und dem fettfreien Trockenrückstande der *Milch*. Wenn das specifische Gewicht der, nach Seinem Verfahren hergestellten, Molken bis auf 1,0265 und darunter sinkt und der fettfreie Trockenrückstand der Milch nur 8,53 Proc. oder weniger beträgt, so ist die betreffende Milch zu beanstanden.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 491. — [2]) Daselbst, S. 448. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 221 (Ausz.). — [4]) Chemikerzeit. 1892, 791. — [5]) Daselbst, S. 1519, 1561, 1598. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 62. — [7]) Daselbst 1892a, 905: Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 235 (Ausz.).

Die „Association of Official Agricultural Chemists" Nordamerikas hat einheitliche Methoden für die Analyse der *Butter* aufgestellt, und zwar für die mikroskopische Prüfung sowie für die Bestimmungen des specifischen Gewichtes, von Wasser, Fett, Caseïn, Asche, Kochsalz, Schmelzpunkt, flüchtigen Fettsäuren, Jodzahl u. s. w. [1]).

A. Wilson [2]) hebt hervor, dafs bei der Methode von Reichert [3]) zur Bestimmung der *flüchtigen Fettsäuren* in *Butter* und anderen *Fetten*, sowie bei den Abänderungen des Verfahrens durch Meifsl [4]) und Wollny [5]) stets die gleichen Mengen von Alkali und Schwefelsäure in Anwendung gebracht werden müssen. Wenn man statt des Aetzkalis Natriumhydrat und statt der Schwefelsäure Oxal- oder Phosphorsäure verwendet, so fallen die Resultate anders aus. Der Einflufs einer erhöhten Menge von Salzen während der Destillation wäre zu studiren.

H. D. Richmond [6]) bemerkte zur vorstehenden Abhandlung Wilson's, dafs bei *Butteranalysen* zu praktischen Zwecken die Wollny'sche Methode stets genügend genaue und übereinstimmende Resultate liefert, auch wenn durch einen gesteigerten Gehalt an Salzen u. s. w. der Siedepunkt der zu destillirenden Flüssigkeit erhöht wird.

H. Kreis und W. Baldin [7]) heben hervor, dafs die sogenannte *Barytzahl* der *Butter* von König und Hart [8]) im Grunde nur ein anderer Ausdruck für Reichert's [9]) Zahl der flüchtigen resp. löslichen Fettsäuren ist, dessen Bestimmung aber umständlicher ist. Die Werthe der beiden Zahlen schwanken bei verschiedenen Buttersorten zwischen recht weiten Grenzen. — Um *Fette* und *Wachs* schnell zu verseifen, empfehlen Dieselben, nach dem Vorgange von Kossel und Obermüller [10]), die Anwendung von Natriumalkoholat. Die Methode Wollny's [11]) zur Verseifung der Butter reichte zur völligen Zersetzung der letzteren nicht aus, sondern es mufste das Erhitzen verlängert werden.

---

[1]) Chem. News 65, 268, 280, 290. — [2]) Daselbst 66, 199. — [3]) JB. f. 1879, 1075. — [4]) Daselbst, S. 1133. — [5]) JB. f. 1887, 2477; f. 1888, 2597. — [6]) Chem. News 66, 251. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 1005. — [8]) JB. f. 1891, 2569. — [9]) JB. f. 1879, 1075. — [10]) JB. f. 1890, 1751. — [11]) JB. f. 1887, 2477.

A. Partheil[1]) hat das Verfahren von Leffmann und Beam[2]) zur Bestimmung der *flüchtigen Fettsäuren* des *Butterfettes* in der Weise abgeändert, dafs Sie mehr von der glycerinhaltigen Natronlauge anwenden, deren Bestandtheile getrennt aufbewahrt werden. Auf 5 g des Fettes kommen 2 ccm 50 procentiger Natronlauge und 20 ccm Glycerin. Im Original folgt die nähere Beschreibung der Ausführung des Verfahrens.

G. Mariani[3]) bestätigte Brullé's[4]) Angabe, dafs frische *Butter* eine alkoholische Silbernitratlösung nicht reducirt. Aber auch *Margarin* aus Rinderfett that dies nicht. Dagegen lieferte ranzige Butter eine ziegelrothe Färbung und reducirte Silber, wie dies auch bei ranzigem Margarin der Fall war. Brullé's Vorschlag zum Nachweise von Margarin in der Butter ist demnach hinfällig. — *Schweineschmalz* schied Schwefelsilber ab, wirkte aber beim Ranzigwerden des Fettes auch reducirend. Da sich Schwefelsilber abschied, so scheint das Schweineschmalz *Schwefel* zu enthalten.

H. Rodewald[5]) besprach die Art und Weise, wie man auf Grund der Analysenresultate entscheiden kann, ob eine *Butter* mit *Margarin* verfälscht sei oder nicht.

J. Erdélyi[6]) sprach vom Nachweise fremder *Fette* in der *Butter*. Er fand, dafs Auflösungen von reinem Butterfett in 3 Vol. *Cumol* vom Siedepunkte 165° (750 mm Barometerstand) bei der Temperatur von 0° mindestens eine Stunde lang klar bleiben, während das Fett verfälschter Butter (mit Margarin, Schmalz) in dieser Zeit trübe Flüssigkeiten liefert.

A. Pizzi[7]) fand ein Verfahren von Pennetier zum Nachweise von *Margarin* in der *Butter* im Allgemeinen brauchbar, sofern letztere nicht geschmolzen worden war. Jene Methode besteht in der Beobachtung der Butter unter dem Polarisationsmikroskop, wobei das Gesichtsfeld durch ein Gypsblättchen gefärbt wird. Reine oder nur gesalzene Butter ergiebt dabei nichts

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 360 (Ausz.); Chem. Centr. 1892b, 635. — [2]) Verseifung der Fette unter Zusatz von Glycerin. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 355. — [4]) JB. f. 1891, 2555. — [5]) Landw. Vers.-Stat. 40, 265. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 407. — [7]) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 131; 23, 38.

Bemerkenswerthes, während marganhaltige oder geschmolzen gewesene Butter irisirende Theilchen wahrnehmen läfst. Letzteres Verhalten zeigte übrigens auch Butter, welcher Borsäure, borsaures Natrium, salicylsaures Natrium, Natriumdicarbonat, Saccharose, Milchzucker, Glucose, Weinsäure oder Stärke zugesetzt worden waren. Aufserdem zeigte eine Butter, welche aus Rahm und emulsionirtem Margarin hergestellt worden war, das Verhalten der reinen Butter. Die Methode giebt demnach keine ganz sicheren Resultate, zumal auch ranzige Butter sich wie verfälschte verhalten kann.

F. Jean[1]) erwiderte auf die Abhandlung von Lobry de Bruyn und van Leent[2]) gegen die Anwendung des *Oleorefractometers* in der *Butteranalyse.* C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent[3]) entgegneten und F. Jean[4]) antwortete abermals über denselben Gegenstand, indem Er Seine Methode der Reichert-Meifsl-Wollny'schen[5]) gegenüber vertheidigt, resp. neben letzterer und anderen Prüfungsarten angewendet wissen will.

A. J. Zune[6]) erklärte Jean[7]) gegenüber, dafs das *Oleorefractometer* zum Nachweise von Verfälschungen der *Butter* ungeeignet sei.

G. Marpmann[8]) hat, im Hinblick auf die Frage der Anwendbarkeit des *Oleorefractometers* für die Untersuchung von *Nahrungsmitteln*, die Brechungsindices von *Butter*, Mischbutter, *Margarin*, anderen *Fetten*, fetten und *ätherischen Oelen* mit Hülfe des Apparates von Abbé[9]) bestimmt. Er ermittelte ferner die Indices der *Fettsäuren* aus Butter und anderen Fetten, von *Wachs*, *Paraffin*, *Wallrath*, *Colophonium*, *Aloë*, *Balsamen*, *Petroleum*, sowie von Aceton, Aether, Alkoholen, Aminen, Kohlenwasserstoffen, Estern, Phenolen, organischen Säuren, Halogenderivaten von Kohlenwasserstoffen, Nitroderivaten, Phenylsulfid, Phosphor und Derivaten

---

1) Chem. Centr. 1892a, 330. — 2) JB. f. 1891, 2570. — 3) Chem. Centr. 1892a, 341. — 4) Daselbst, S. 681; Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 168 (Ausz.); Monit. scientif. [4] 6a, 91. — 5) JB. f. 1887, 2477. — 6) Chem. Centr. 1892b, 671. — 7) Dieser JB., oben. — 8) Chem. Centr. 1892a, 830; Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 279; Zeitschr. anal. Chem. 1892, 472 (Ausz.). — 9) 1879; in den JB. nicht übergegangen.

desselben, Organometallverbindungen und anderen Flüssigkeiten. Namentlich die Fette ändern mit zunehmendem Alter ihr Refractionsvermögen, weniger die ätherischen Oele.

M. Weilandt[1]) untersuchte das Verhalten von *Butter* und *Margarin* gegen *Farbstoffe*, um Unterscheidungsmerkmale jener Fettarten aufzufinden. Es ergab sich, dafs *Eosin* und *Methylenblau* von Margarin in gröfserer Menge aufgenommen werden, als von Butter (geschmolzene Fette). Der Farbenunterschied ist in den Filtraten, bei Zusatz von Methylenblau direct und bei Eosinzusatz nach Hinzufügen von Natronlauge, noch erkennbar, wenn einer Butter nur 10 Proc. Margarin einverleibt worden war. Durch Auflösen der Butter in Aether und Wägen des Farbstoffes läfst sich der Margaringehalt einer Butter finden.

H. D. Richmond[2]) fand, dafs in der *Büffelkuhbutter* die Menge der *flüchtigen Fettsäuren* grofsen Schwankungen unterworfen sein kann, indem die Reichert-Meifsl-Wollny'sche[3]) Zahl bei Stallfütterung im Winter 25,4 bis 30,6 und bei Wiesenfütterung im Sommer 34,7 bis 39,0 betrug. Für echte Büffelkuhbutter läfst sich die „Zahl" der flüchtigen Säuren aus der Verseifungszahl und dem Procentgehalte an unlöslichen Fettsäuren unter der Annahme berechnen, dafs die mittlere Verbindungszahl der Fettsäuren 265 ist, und 82 Proc. der löslichen Fettsäuren flüchtig sind. Bei Anwesenheit von Cocosnufsöl würde die berechnete Zahl der flüchtigen Säuren gröfser sein als die direct gefundene, da nur ein geringer Theil der löslichen Säuren dieses Oeles flüchtig ist.

J. Lewkowitsch[4]) acetylirt *Cholesterin* behufs seiner Bestimmung mit Acetanhydrid und bestimmt dann die Jodzahl nach v. Hübl's[5]) Methode, sowie ferner die Verseifungszahl.

K. Obermüller[6]) verfährt folgendermafsen, um *Cholesterin* in *Fetten* zu bestimmen. Letztere (1 g) werden nach dem Verfahren von Kossel und Demselben[7]) mit Natriumalkoholat ver-

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 968. — [2]) Daselbst, S. 558. — [3]) JB. f. 1887, 2477. — [4]) Ber. 1892, 65. — [5]) JB. f. 1884, 1823. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. **16**, 143. — [7]) JB. f. 1890, 1751; siehe auch Kossel und Krüger, JB. f. 1891, 2570.

seift und die ausgeschiedenen Seifen mit Aether gewaschen, welcher das Cholesterin auszieht. Das Filtrat wird verdunstet, der Rückstand mit 10 ccm absolutem Aether übergossen, die eventuell filtrirte Flüssigkeit verdampft und das bei 120° getrocknete Cholesterin gewogen. Nur feste Fette können nach diesem Verfahren verarbeitet werden. — Derselbe hat von der Bestimmung des Cholesterins mit Hülfe von Brom gesprochen, welche Methode für *Oele* anzuwenden wäre, aber noch näher auszuarbeiten ist.

J. Lewkowitsch [1]) stellte Untersuchungen an über *Spermöl*, *Wollfett* und *Cholesterin*. — Durch Acetylirung des ersteren erhielt Er vier Fractionen von Essigestern (Siedepunkt 295 bis 315°) und einen Rückstand, welche resp. die Verseifungszahlen 190,2, 183,8, 180,7, 174,4 und 161,4, sowie die Jodzahlen 46,48, 63,3, 69,8, 81,8 und 84,9 aufwiesen. *Dodekatyl-* und *Pentadekatylalkohol* sind im Spermöl nicht zugegen. — Auf die Untersuchung des Wollfettes sei verwiesen. — Um Cholesterin zu bestimmen, führe man es mittelst Essigsäureanhydrid oder Jod in das Acetylderivat resp. das Dijodid über, welche sich glatt bilden, und bestimme die Verseifungs- resp. Jodzahl. Wenn zugleich Cetylalkohol zugegen ist, so kann nur das zweite Verfahren Anwendung finden. Neben Mineralölen bestimmt man aber das Cholesterin am besten nach der ersten Methode.

W. Mansbridge [2]) wendet bei der Bestimmung *unverseifbarer Stoffe* in *Fetten*, nach dem Vorgange von Hönig und Spitz [3]), Petroleumäther statt des Aethers an, da sich jener besser von der Seifenlösung abtrennt und sich in Alkohol nur wenig auflöst. — Um schnell und annähernd den Gehalt an unverseifbarer Substanz zu erhalten, wird die Seife ohne Weiteres mit einer Mineralsäure zersetzt, der Niederschlag von Fettsäuren wie Unverseifbarem gewaschen und gewogen, sodann ein aliquoter Theil davon in Alkohol gelöst und mit Kalilauge titrirt.

C. Amthor und J. Zink [4]) theilten die physikalischen und

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 134. — [2]) Chem. News 65, 253. — [3]) JB. f. 1891, 2554. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 534.

chemischen Constanten mehrerer Proben von *Schweineschmalz* mit, welche Sie selbst ausgelassen hatten. Die Jodzahl des Fettes ging bis auf 49,2 herunter, diejenige der Fettsäuren bis auf 49,4. Sie nimmt beim Altern des Schmalzes etwas ab, noch stärker bei den offen aufbewahrten Fettsäuren. Zur Bestimmung der Jodzahl ist das ursprüngliche Verfahren v. Hübl's[1]) durchaus geeignet.

P. Welmans[2]) hat ein Verfahren angegeben, um die *fetten, vegetabilischen Oele* im *Schweineschmalz* zu entdecken, welches darauf beruht, dafs jene Oele Alkaloïde oder Glycoside enthalten. Dieselben geben beim Schütteln in Chloroformlösung mit Phosphormolybdänsäurelösung eine grüne Flüssigkeit, welche sich beim Stehen bald in zwei Schichten trennt, deren obere (wässerige) die Färbung zeigt. Chemisch behandelte Oele geben die Reaction entweder überhaupt nicht oder sie liefern dieselbe erst nach längerer Zeit. Ueberschüssiges Ammoniak verwandelt die grüne Färbung in Blau. Auch *Leberthran* giebt die Reaction, da er Alkaloïde enthält.

H. Wimmer[3]) fand, dafs die Welmans'sche[4]) Reaction mit Phosphormolybdänsäure auch bei erhitztem *Baumwollsamenöl* eintritt, was für des letzteren Nachweis in gröfseren Mengen im *Schweineschmalz* von Wichtigkeit ist, da andere Proben bei erhitztem Baumwollsamenöl hierfür im Stiche lassen. Indessen können auch geringe Eisenmengen eine Grünfärbung bei obiger Reaction hervorrufen.

Welmans[5]) bestätigte die letztere Angabe und fügte hinzu, dafs auch Zinnchlorür die Grünfärbung verursacht, bemerkte aber, dafs Metalle nicht als Ursache der Reduction der Phosphormolybdänsäure bei Untersuchung von *Schweinefett* angesprochen werden können. Er hat viele *Baumwollsamenöle* angetroffen, welche auch nach starkem Erhitzen noch die Bechi'sche Silberreduction[6]) bewirkten. Auch das Verhalten gegen Chloroform läfst

---

[1]) JB. f. 1884, 1823. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 99 (Ausz.); Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 32 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1892a, 346. — [4]) Siehe vorstehend. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 343. — [6]) JB. f. 1884, 1667.

ziemlich deutlich ersehen, ob ein Fett rein ist oder Oele enthält, indem ersteres nur schwer aufgenommen wird, diese aber, und zwar mit gelblicher Farbe, leichter in Lösung gehen. — Phosphorwolframsäure wird durch Baumwollsamenöl und Leberthran mit violetter Farbe reducirt, welche mit Ammoniak in Cyanblau übergeht. Diese Reaction ist aber zur Prüfung der Fette weniger geeignet als diejenige mit Phosphormolybdänsäure.

E. Dieterich[1]) fand, dafs ein bis zwei Minuten lang bis zum Rauchen erhitztes *Baumwollsamenöl* die Reaction von Labiche mit ammoniakalischem Bleiessig[2]) nicht mehr giebt, ebensowenig wie die Bechi'sche[3]) Silberreaction oder die Hirschsohn'sche[4]) Probe mit Goldchlorid. Weiter machte Derselbe noch Angaben über andere Methoden zur Aufsuchung des Baumwollsamenöls im *Schweinefett.*

A. Goska[5]) spach über die Analyse des sogenannten *Dampfschmalzes* (künstliches Schmalz), besonders über die Jodzahl.

R. Haines[6]) hat in selbst hergestellten und in gekauften Proben von *Schmalzöl* die *Jodzahl* bestimmt. Im ersten Falle handelte es sich um drei bei etwa 10° ausgeprefste Oele. Ihre Jodzahlen schwankten von 70,01 bis 75,14.

C. Amthor und J. Zink[7]) haben die physikalischen und chemischen Constanten des *Pferdefettes* aus verschiedenen Körpertheilen ermittelt.

E. Dieterich[8]) schrieb über die Untersuchung von *Wachs* nach v. Hübl's[9]) Jodadditionsmethode.

H. Röttger[10]) lieferte weitere[11]) Beiträge zur qualitativen und quantitativen Untersuchung des *Wachses* auf fremde Beimengungen. Von allen Prüfungsverfahren empfiehlt sich am meisten das v. Hübl'sche[12]). Die Methode von Benedict und Mangold[13]) giebt nicht ganz richtige Resultate.

---

[1]) Dingl. pol. J. 284, 262. — [2]) JB. f. 1883, 1635. — [3]) JB. f. 1889, 2507. — [4]) JB. f. 1888, 2591. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 1560, 1597. — [6]) Chem. News 65, 39. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 381. — [8]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 302. — [9]) JB. f. 1884, 1823. — [10]) Chemikerzeit. 1892, 1837. — [11]) JB. f. 1889, 2546; f. 1890, 2570. — [12]) JB. f. 1883, 1641. — [13]) JB. f. 1891, 2572.

G. Buchner[1]) bestätigte die vorstehenden Angaben über die v. Hübl'sche Methode, bemerkt aber, dafs bei letzterer die Verseifung von *Wachs* in der von Ihm selbst angegebenen Weise auszuführen sei.

R. Benedict[2]) vertheidigte das Verfahren von Ihm und Mangold[3]) gegen die Einwände, welche Röttger in der obigen Abhandlung (S. 2609) erhoben hatte.

E. Freund und G. Töpfer[4]) führen die Bestimmung des *Chlors* im *Harne* folgendermafsen aus. 5 bis 10 ccm des letzteren werden auf 25 ccm verdünnt, mit 2 bis 5 ccm einer 3 Proc. Essigsäure und 10 Proc. Natriumacetat enthaltenden Flüssigkeit versetzt, darauf mit Silberlösung in Gegenwart von Kaliumdichromat titrirt. Der Farbstoff- oder ein Eiweifsgehalt der Urine bleiben ohne Einflufs.

T. H. Norton und J. J. Smith[5]) sprachen von der Bestimmung des *Schwefels* im *Harn.* Sie empfehlen die Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumchlorat, worauf mit Chlorbaryum gefällt wird.

E. Freund[6]) titrirt die *Schwefelsäure* der Sulfate im *Harne* in folgender Weise. 50 ccm des letzteren werden mit etwa 10 Tropfen einer 1 procentigen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium, dann bis zur rein orangegelben Färbung mit 5 procentiger Essigsäure versetzt und weitere 5 ccm der letzteren ihr hinzugefügt. Sodann erhitzt man und bringt eine Auflösung von essigsaurem Baryum (11,22 g im Liter) hinzu, bis das ausgefallene schwefelsaure Baryum durch einen geringen Gehalt von alizarinsulfosaurem Baryum deutlich roth gefärbt erscheint. Allzu dunkle Harne sind durch Essigsäure und Zinkstaub zu entfärben, worauf das gelöste Zink durch Soda ausgefällt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und dann wie oben weiter verarbeitet wird. — Um die Gesammtschwefelsäure (auch der Aetherschwefelsäuren) zu bestimmen, koche man die Harne mit Salzsäure, entfärbe mit

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1922. — [2]) Daselbst. — [3]) JB. f. 1891, 2572. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 757. — [5]) Daselbst, S. 181. — [6]) Daselbst 1892a, 607; Zeitschr. anal. Chem. 1892, 480 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1892, 474.

Zink, fälle letzteres aus, neutralisire und verfahre wie oben. — Eiweifs ist vor der Ausführung der Bestimmung in der Hitze durch Essigsäure auszufällen.

W. Presch[1]) destillirt nach Salkowski's Vorgange den *Harn*, um geringe Mengen *unterschwefliger Säure* darin nachzuweisen, mit Salzsäure. Dabei scheidet sich im oberen Theile des Kühlrohres Schwefel ab, während schweflige Säure übergeht. Letztere wird am besten durch Reduction mit Zink und Salzsäure zu Schwefelwasserstoff identificirt.

C. Arnold und K. Wedemeyer[2]) verwenden bei der Bestimmung des *Stickstoffs* im *Harn* nach der durch Gunning[3]) modificirten Kjeldahl'schen[4]) Methode nicht ein Gemisch von 1 Thl. Kaliumsulfat und 2 Thln. Schwefelsäure, sondern ein solches von 1 Thl. des ersteren mit 3 Thln. der Säure. Es findet alsdann kein Schäumen statt. Diese Methode läfst sich ebenso schnell ausführen als diejenige, bei welcher die Zerstörung der organischen Substanz durch Zusatz von Kupfervitriol oder Quecksilber oder von beiden zu der Schwefelsäure beschleunigt wird. Bei 10 ccm Harn erfolgt die Zersetzung nach den vier Methoden vollständig in 10 bis 15 Minuten. Wenn kein Quecksilber angewendet wird, so ist ein Zusatz von Schwefelkalium beim Abdestilliren des Ammoniaks überflüssig, sofern man zum Verhindern des Stofsens Zinkstaub statt des körnigen Zinks anwendet. In 30 bis 40 Minuten destillirt alles Ammoniak über.

E. Freund[5]) gründete eine Methode zur Bestimmung von *einfach-* neben *zweifach sauren phosphorsauren Salzen (Di-* und *Monoalkaliphosphat)* auf die Thatsache, dafs Dibaryumphosphat unlöslich, Monobaryumphosphat aber löslich ist. Er bestimmt einerseits die gesammte Phosphorsäure und titrirt andererseits im Filtrate vom Dibaryumphosphate die freie Säure mit Uranlösung. Es ergiebt sich dann aus der Differenz die in Form einfach saurer Salze vorhandene Phosphorsäure.

N. Damaskin[6]) bestimmt das *Eisen* im *Harne* durch Ver-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 337. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 757. — [3]) JB. f. 1889, 2428, 2431. — [4]) JB. f. 1883, 1585. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 807. — [6]) Chem. Centr. 1892a, 37; Zeitschr. anal. Chem. 1892, 481 (Ausz.).

dampfen des letzteren, Trocknen bei 120 bis 130°, Verkohlen, Ausziehen mit Salzsäure, Ueberführen der Eisenchlorüre in Ferrisulfat, Reduction des letzteren und Titriren mit Permanganat. Es werden die für die einzelnen Operationen in Betracht kommenden Cautelen und die erforderlichen Vorrichtungen beschrieben. Für weniger genaue Analysen genügt die colorimetrische Eisenbestimmung mit Hülfe von Kaliumsulfocyanat. Weiter machte Derselbe Angaben über den *Eisengehalt* des *Menschenharnes* unter verschiedenen Bedingungen und bei verschiedenen Krankheiten. Der *Harnfarbstoff* ist eisenfrei.

E. Bödtker[1]) bestätigte die allgemeine Anwendbarkeit der Methode von Mörner und Sjöqvist[2]) zur Bestimmung des *Harnstoffs*, welche Er in folgender, abgeänderten Weise ausführt. Man versetzt 2,5 ccm *Harn* mit 2,5 ccm einer Lösung, welche im Liter 50 g Aetzbaryt und 350 g Chlorbaryum enthält, fügt 75 ccm eines Gemisches aus 1 Thl. Aether und 2 Thln. 90 procentigen Alkohols hinzu und verfährt weiter wie Jene angegeben hatten.

E. R. Squibb[3]) construirte einen *Apparat* zur angenäherten Bestimmung des *Harnstoffs* im *Urine*, bei welcher der durch Einwirkung eines Hypochlorits oder -bromits entwickelte Stickstoff zur Messung gelangt.

E. Deroide[4]) hat Methoden zur volumetrischen Bestimmung der *Harnsäure* im *Urin* studirt.

F. G. Hopkins[5]) hat eine Methode zur Bestimmung der *Harnsäure* im *Urin* angegeben, bei welcher in Betracht kommt, daſs harnsaures Ammonium in gesättigter Salmiaklösung gänzlich unlöslich ist und daſs beim Sättigen von Harn mit Salmiak alle Harnsäure in Form von *Ammoniumdiurat* niederfällt. Man sättige 100 ccm Harn mit Salmiak (etwa 30 g), lasse zwei Stunden lang stehen, wasche den Niederschlag mit gesättigter Chlorammoniumlösung zwei bis drei Mal aus, zersetze ihn mit etwas überschüssiger verdünnter Salzsäure, lasse die Harnsäure sich abscheiden und

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 140. — [2]) JB. f. 1891, 2511. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 270. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 7, 363. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. 52, 93; Chem. News 66, 106.

bestimme sie in üblicher Weise durch Wägung. Die abgeschiedene Säure kann aber auch mit Hülfe von wenig Soda gelöst werden, wonach zu verdünnen, mit Schwefelsäure anzusäuern und sofort mit Permanganat zu titriren ist.

G. Salomon[1]) veröffentlichte ein verbessertes Verfahren zur Unterscheidung der *Xanthinkörper* im *Harn*. Es handelte sich namentlich um den Nachweis von *Hetero-* und *Paraxanthin* im normalen Harn. Die Auffindung und die Identificirung gelingt mit Hülfe der in Natronlauge schwer löslichen Natriumsalze schon in einigen Litern Menschenharn. Auch Hundeharn enthält Heteroxanthin. Beide Xanthinkörper fehlen im Rinderharn.

A. Kofsler und E. Penny[2]) erkannten zur Bestimmung der *Phenole* im *Harn* das Verfahren von Messinger und Vortmann[3]) zur mafsanalytischen Ermittelung der Phenole als anwendbar, wenn man nach bestimmten, im Originale näher ausgeführten Mafsregeln verfährt.

M. und Ad. Jolles[4]) berichteten über den Nachweis und die quantitative Bestimmung des *Acetons* im *Harn*. Für den Nachweis des ersteren neben anderen flüchtigen Verbindungen (Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure u. s. w.) und zur annähernden Bestimmung kann Phenylhydrazin dienen. Man unterwirft das Harndestillat der Behandlung nach Strache's[5]) Methode.

R. Supino's[6]) Verfahren zur Bestimmung des *Acetons* im *Harn* beruht auf der Umwandlung des Ketons in Jodoform nach der Gleichung: $CH_3COCH_3 + 6J + 4NaOH = CHJ_3 + CH_3COONa + 3NaJ + 3H_2O$. Der Harn wird destillirt, zu den ersten Antheilen des Destillates Alkalilauge und eine überschüssige, concentrirte Lösung von Jodjodkalium gefügt, darauf durch Alkalilauge entfärbt und mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten das Jodoform hinterläfst. Letzteres wird in Alkohol gelöst und mit überschüssiger, concentrirter Natronlauge gekocht, wobei es Jodnatrium und ameisensaures

1) Ber. (Ausz.) 1892, 511. — 2) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 117. — 3) JB. f. 1890, 2495. — 4) Chem. Centr. 1892a, 969. — 5) JB. f. 1891, 2522; dieser JB., S. 2573. — 6) Chem. Centr. 1892b, 675.

Salz liefert. Man verjagt den Alkohol, setzt ein bekanntes Volum $^1/_{10}$ normaler Silberlösung hinzu und titrit der letzteren Ueberschufs mit $^1/_{10}$ normaler Ferrocyankaliumlösung zurück, wobei etwas Ferrisulfat als Indicator dient. 3 Atome so gefundenen Jods entsprechen 1 Mol. Jodoform und 1 Mol. Aceton.

E. Salkowski[1]) erörterte den Nachweis der *Kohlenhydrate* im *Harn* und die Beziehung derselben zu den *Huminsubstanzen*. Es sei auf die sehr ausführliche Abhandlung verwiesen.

G. Treupel[2]) machte Angaben über die Ausführung des Nachweises von *Kohlenhydraten* im *Harn* nach dem Verfahren von v. Udranszky[3]). Im faulenden menschlichen Harn verschwinden die Kohlenhydrate nur sehr langsam.

W. Ebstein[4]) bedient sich zum Nachweise der *Pentaglucosen* im menschlichen *Harn* einer Reaction mit *Phloroglucin* und Salzsäure. Die meisten Harne geben schon auf blofsen Zusatz von Salzsäure eine Rothfärbung, doch läfst dann die spectroskopische Prüfung keine Absorptionsstreifen erkennen. Viele Harne werden keim Erwärmen mit Salzsäure und Phloroglucin so dunkel, dafs sich etwa vorhandene Absorptionsstreifen nicht entdecken lassen. Solche Harne sind vor der Prüfung durch Blutkohle zu entfärben. Manche von Pentaglucosen freie Harne liefern bei der Behandlung mit Phloroglucin und Salzsäure eine Spectralreaction mit schwachen Absorptionsstreifen. Gröfsere Mengen von Pentaglucosen im Harne bewirken die Reduction der Fehling'schen Lösung und verursachen rechtsseitige Polarisation. Die Pentaglucosen werden vom menschlichen Organismus selbst in kleinen Mengen nicht assimilirt.

G. Ambühl[5]) empfiehlt für die Aufsuchung des *Zuckers* im *Harn* für praktische Zwecke die Wismuthprobe (Böttcher-Nylander[6]).

E. Laves[7]) sucht den *Zucker* im *Harn* in zweifelhaften Fällen mit Hülfe der *Phenylhydrazinprobe* auf. Auch zur quan-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 229. — [2]) Daselbst 16, 47. — [3]) JB. f. 1888, 2529 f. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 655. — [5]) Daselbst, 1892a, 723. — [6]) Nylander, JB. f. 1884, 1648. — [7]) Chem. Centr. 1892b, 557.

titativen Bestimmung wird die Anwendung des Phenylhydrazins empfohlen.

G. Hoppe-Seyler[1]) gab eine Reaction zum Nachweise von *Zucker* im *Harn* an, welche auf der Bildung von *Indigo* beim Kochen *zuckerhaltiger Flüssigkeiten* mit *o-Nitrophenylpropiolsäure* und Natronlauge beruht. Eiweiſs stört diese Prüfung erst in Mengen von 2 Proc.

N. Wender[2]) besprach den Nachweis von *Dextrose* im normalen *Harn* auf polarimetrischem Wege. Normale Urine sind optisch inactiv und wahrscheinlich dextrosefrei, obgleich Kohlenhydrate darin vorzukommen scheinen.

Grimbert[3]) schreibt die bekannte Thatsache, daſs manche *Harne*, welche nicht optisch activ sind, eine unklare Reaction mit Fehling'scher Lösung geben können, auch wenn man etwas *Dextrose* hinzugefügt hatte, der Gegenwart von *Kreatinin* zu, welches das Ausfallen des Kupferoxyduls verhindert. Er erachtet jeden Harn als des Zuckergehaltes verdächtig, welcher bei der Trommer'schen Probe einen grünlichen oder ockerfarbigen Niederschlag liefert.

G. Schuftan[4]) wies auf Fehler bei der Titrirung des *Zuckers* im *Harn* mit Fehling'scher Lösung hin. Geeigneter ist die Gährungsprobe. Für die Polarisation ist die Entfärbung durch Bleiessig derjenigen durch Thierkohle vorzuziehen.

Reinke[5]) bestimmte den *Zucker* im *Harn* durch Vergährung mit reiner Hefe, welche Er auf den sterilisirten Urin bei 30° einwirken lieſs. Die Menge des Zuckers wurde aus dem durch Entweichen der Kohlensäure verursachten Gewichtsverlust abgeleitet. Bei Bestimmung des Zuckers mit Fehling'scher Flüssigkeit sammelte Er das ausgefallene Kupferoxydul auf Asbest im Gooch-schen Tiegel[6]) und wog das durch Reduction erhaltene Kupfer.

F. Sestini und R. Campani[7]) haben den Nachweis von *Chinin* und *Phenacetin* im *Harn* besprochen. Das Phenacetin

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 83. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 188. — [3]) Daselbst, S. 830. — [4]) Daselbst, S. 653. — [5]) Daselbst. — [6]) JB. f. 1880, 1243. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 184.

verhindert die Fluorescenz der schwefelsauren Auflösung des Chinins, namentlich wenn letztere verdünnt ist. Chlorwasser und Ammoniak färben eine wässerige Lösung von Phenacetin gelblich-violett, in Gegenwart von Chinin aber blau. Bromdampf und darauf etwas Ammoniak färben verdünnte Chininsalzlösungen charakteristisch grün, und zwar auch bei Anwesenheit von Phenacetin. Wenn man nunmehr mit Aether schüttelt, so wird dieser schwach gelbviolett, während die wässerige Schicht grün bleibt.

O. Rosenbach[1]) verwendet eine 5procentige Chromsäurelösung, welche Er dem schwach angesäuerten *Harn* zusetzt, als Reagens auf *Eiweifs* und *Gallenfarbstoffe.* Ersteres wird in Flocken gefällt, während bei Gegenwart der letzteren eine grüne Färbung auftritt.

Roux[2]) benutzt zur schnellen volumetrischen Bestimmung der *Peptone* im *Urin* die Fehling'sche Flüssigkeit, mit welcher der von Albuminen und reducirenden Stoffen befreite Harn behandelt wird. Ihre blaue Farbe geht durch Blauviolett, Lila und Rosa in Grau über, und zwar um so schneller, je gröfser der Kupferüberschufs ist.

E. Baumann[3]) corrigirte die Angaben von Wolkow und Ihm[4]) über die Bestimmung der *Homogentisinsäure* in *Alkaptonharnen* in dem Sinne, dafs bei der Feststellung des Reductionsvermögens gegen ammoniakalische Silberlösung von bekanntem Gehalte nicht concentrirtes, sondern verdünntes (2,5- bis 3procentiges) Ammoniak Verwendung finden soll. Er gab sodann eine genaue Vorschrift zur Ausführung der Bestimmung jener Säure im Harne an. Man versetzt 10 ccm des letzteren mit 10 ccm 3procentiger Ammoniakflüssigkeit und wenigen Cubiccentimetern $^{1}/_{10}$ normaler Silbernitratlösung, läfst 5 Minuten lang stehen, filtrirt und fügt, wenn das Filtrat noch reducirend wirkt, zu anderen 10 ccm Harn gröfsere Mengen der Silberlösung hinzu u. s. w. Um das fein vertheilte Silber abfiltriren zu können, erzeugt man in der Flüssigkeit einen Niederschlag von kohlen-

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 557. — [2]) Daselbst, S. 134. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 268. — [4]) JB. f. 1891, 2309.

saurem Calcium. Die Endreaction ist erreicht, wenn nach dem Ansäuern eine eben sichtbare Trübung durch Chlorsilber entsteht. 1 ccm Silberlösung entspricht 0,004 124 g Homogentisinsäure.

O. Hammarsten [1]) machte Angaben über den Nachweis von *Hämatoporphyrin* im *Harn*.

D. Vitali [2]) schüttelt *Harn* zum Nachweise von *Gallenfarbstoffen* mit Thonerdehydrat, filtrirt, wäscht und prüft den Niederschlag auf jene Farbstoffe. Man kann die letzteren auch durch Zusatz von Eiweifs nebst etwas Essigsäure und Kochen niederschlagen, worauf sich in der Fällung die Farbstoffe auffinden lassen. Kupferoxydhydrat färbt sich beim Schütteln mit icterischem Harn grün. Chloroform zieht aus dem Urin die Gallenfarbstoffe aus, welche sich im Verdunstungsrückstande nachweisen lassen. — Um *Gallensäuren* im Harn aufzusuchen, schüttelt man etwa 60 ccm des letzteren mit Schwefelblei bis zur Entfärbung, wäscht aus, dampft auf 20 ccm ein und theilt die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile. Zu dem einen fügt man Eiweifs und etwas Essigsäure, kocht, wäscht, zieht das Coagulum mit siedendem Alkohol aus und unterwirft des letzteren Verdampfungsrückstand der Pettenkofer'schen [3]) Probe. Den anderen Theil versetzt Er mit einer gesättigten Auflösung von essigsaurem Chinin, dann mit Chloroform und so viel Alkohol, dafs das Chloroform gelöst wird, endlich mit Wasser. Beim Verdampfen der Cloroformschicht hinterbleiben die Gallensäuren.

E. Salkowski und M. Kumagawa [4]) schrieben über den Begriff der *freien* und *gebundenen Salzsäure* im *Magensafte*, sowie über die Bestimmung der in den beiden Formen vorliegenden Säure.

v. Mierzynski [5]) berichtete über den Nachweis *freier Salzsäure* im *Magensafte*. Die Günsburg'sche [6]) Methode kann auch, in Abwesenheit irgend welcher Chlorverbindungen, bei Vorliegen

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 233 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1892a, 681. — [3]) JB. f. 1860, 584. — [4]) Ber. (Ausz.) 1892, 343. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 55. — [6]) JB. f. 1888, 2601.

von reinem primärem Calciumphosphat eine Reaction auf freie Salzsäure vortäuschen.

A. Hoffmann[1]) benutzt zur Bestimmung der *freien Salzsäure* im *Magensafte* die Thatsache, dafs Säuren die Zersetzung des *Essigsäure-Methyläthers* in wässerigen Lösungen in seine Bestandtheile beschleunigen. Aufserdem bestimmt Derselbe die Totalacidität, die flüchtigen Säuren durch Destillation, die Milchsäure durch Ausziehen mit Aether und die gesammte Salzsäure nach dem Verfahren von Sjöquist[2]). Wenn man von der gesammten die freie Salzsäure abzieht, so ergiebt sich die an Basen gebundene.

H. Leo[3]) theilte Beobachtungen über die *Säurebestimmung* im *Mageninhalte* mit, wofür Er Sein[4]) Verfahren empfiehlt, dasjenige von Sjöquist[5]) aber verwirft.

Auch Th. Rosenheim[6]), J. Lüttke[7]), G. Langermann[8]) und A. Kofsler[9]) haben über die Bestimmung der *Salzsäure* im *Mageninhalte* geschrieben.

Das gleiche Thema behandelte J. Wagner's[10]) Abhandlung über die Bestimmung *freier Säuren* neben sauren *Phosphaten*.

R. v. Pfungen[11]) erklärte die durch Jaksch[12]) abgeänderte Sjöquist'sche[13]) Methode zur Bestimmung der *freien Salzsäure* im *Magensafte* für unzuverlässig.

E. Biernacki[14]) fand, dafs zur Bestimmung der *freien Salzsäure* im *Mageninhalte* für wissenschaftliche Untersuchungen sich am besten die Methode von Sjöquist[15]), für klinische Zwecke das Leo'sche[16]) Verfahren eignet. Die sogenannte chlorometrische Methode von Hayem und Winter[17]) ist unbrauchbar.

L. Mintz[18]) machte Angaben über das Winter-Hayem-

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 603. — [2]) JB. f. 1888, 2622. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 76; Ber. (Ausz.) 1892, 510. — [4]) JB. f. 1889, 2552. — [5]) JB. f. 1888, 2622. — [6]) Chem. Centr. 1892a, 142; Ber. (Ausz) 1892, 344. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 143. — [8]) Daselbst 1892b, 182. — [9]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 91. — [10]) Ber. (Ausz.) 1892, 587. — [11]) Chem. Centr. 1892a, 76; Ber. (Ausz.) 1892, 586. — [12]) JB. f. 1889, 2552. — [13]) JB. f. 1888, 2622. — [14]) Chem. Centr. 1892b, 62. — [15]) JB. f. 1888, 2622. — [16]) JB. f. 1889, 2522. — [17]) Hayem et Winter, Du chimisme stomacale. Paris 1891; vgl. die folgende Abhandlung. — [18]) Chem. Centr. 1892a, 172.

sche[1]) Verfahren zur Bestimmung des Gesammtchlors, der *freien Salzsäure*, der Chloride und der an organische Verbindungen *gebundenen Salzsäure* im Mageninhalte, ferner über das Verhältnifs der *freien* zur *gebundenen Salzsäure* im letzteren. Nach dem citirten Verfahren wird viel zu wenig freie Salzsäure gefunden, daher zu viel an gebundener. — Er selbst schlägt vor, die Gesammtacidität mit $^1/_{10}$-Normallauge unter Tüpfeln auf Lackmuspapier zu titriren, die freie Salzsäure durch Zusatz von $^1/_{10}$-Normallauge zu 10 ccm Magensaft bis zum Verschwinden der Phloroglucin-Vanillinreaction[2]) zu bestimmen. Die gesammte Salzsäure wird nach Sjöquist's[3]) Angaben bestimmt; die gebundene ergiebt sich sodann durch Abziehen der freien von der gesammten.

B. Tschleroff[4]) titrirt *Magensaft* zur Bestimmung der *freien Salzsäure* und *Milchsäure* für praktische Zwecke mit $^1/_{10}$-Alkalilauge, wobei anfangs Congopapier, später Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator dient. Der Punkt der Sättigung der freien Salzsäure wird nach dem Mintz'schen[5]) Verfahren ermittelt.

F. A. Hoffmann und Vollhardt[6]) erörterten die Bestimmung der *Milchsäure* im *Magensafte* durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. und Titriren. Dabei ist die Gegenwart der freien Säure im Magensafte zu berücksichtigen.

S. Riva-Rocci[7]) gab eine neue Methode zur Bestimmung der *Peptone* im *Mageninhalte* an. Letzterer wird filtrirt, sowie in einem Theile des Filtrats das Gesammteiweifs durch Fällen mit Alkohol und Wägen bestimmt. In einem anderen Theile ermittelt man das gerinnbare Eiweifs[8]). In einem dritten trennt man die Eiweifskörper mit Hülfe von Magnesiumsulfat und etwas Essigsäure von den Kühne'schen Peptonen[9]), wäscht den Niederschlag mit gesättigter Bittersalzlösung, trocknet, wägt und verascht ihn. Die um 15 Proc. ihres Gewichtes vermehrte Asche ergiebt die

---

[1]) Hayem et Winter, Du chimisme stomacale. Paris 1891. — [2]) Vgl. Günsburg, JB. f. 1888, 2601. — [3]) Daselbst, S. 2622. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 715. — [5]) Dieser JB., S. 2618. — [6]) Chem. Centr. 1892a, 415; Ber. (Ausz.) 1892, 510. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 344; Ber. (Ausz.) 1892, 511. — [8]) Vgl. JB. f. 1891, 2550. — [9]) JB. f. 1883, 1375; f. 1886, 1793.

Menge des im nicht geglühten Niederschlage erhaltenen schwefelsauren Magnesiums, welche in Abzug zu bringen ist. Die Unterschiede je zweier Bestimmungsarten der Eiweifskörper ergeben die Menge der Peptone und *Hemialbumosen*.

M. Pickardt[1]) hat zum endgültigen Beweise dafür, dafs das *Blut* von Säugethieren *Dextrose* enthalte, aus dem von Eiweifs und Farbstoffen durch essigsaures Zink befreiten, frischen Blute von Rindern und Hunden das *Phenylglucosazon* dargestellt.

M. und L. Bleibtreu[2]) gaben eine Methode an zur Bestimmung des Volums der *körperlichen Elemente* im *Blute*.

F. Hoppe-Seyler[3]) beschrieb einen *Apparat*, welchen Er die colorimetrische *Doppelpipette* nennt, um den *Blutfarbstoff* im *Blut* und in anderen Flüssigkeiten zu bestimmen.

R. v. Jaksch[4]) verfährt in folgender Weise, um *Gallenfarbstoffe* im *Blute* aufzufinden. Das letztere läfst man eine halbe bis eine Stunde lang stehen, filtrirt unter Saugen durch Asbest und läfst das klare Serum bei 78 bis 80° in dünner Schicht erstarren. In Abwesenheit von Gallenfarbstoffen ist die Masse milchig getrübt und hellgelb gefärbt, während bei Gegenwart jener Farbstoffe dieselbe leicht grünlich ist und bei wiederholtem Erwärmen auf 50 bis 60° intensiv grasgrün wird. Enthält das Serum Blutfarbstoff gelöst, so wird es beim Erstarren braun.

G. Bider[5]) besprach das spectroskopische Verhalten des *Blutes* nach Aufnahme *schädlicher Gase* und den Nachweis solcher Vergiftungen in gerichtlichen Fällen.

A. Westberg[6]) behandelte den Nachweis des *Schwefelkohlenstoffs* im *Blute* bei Vergiftungen durch ersteren. Derselbe stellte Untersuchungen an über die Empfindlichkeit einiger Reactionen des Schwefelkohlenstoffs.

G. Janeček[7]) schrieb über die Grenzen der Beweiskraft des *Hämatin*spectrums und der *Hämin*krystalle (Teichmann'sche

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **17**, 217. — [2]) Chem. Centr. **1892a**, 416; Zeitschr. anal. Chem. 1892, 591 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **16**, 505. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 557; Zeitschr. anal. Chem. **1892**, **725** (Ausz.). — [5]) Arch. Pharm. **230**, 609. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. **1892**, **484** (Ausz.). — [7]) Chem. Centr. 1892a, 507; Zeitschr. anal. Chem. 1892, **236** (Ausz.).

Krystalle) für die Anwesenheit von *Blut.* — Aus Flöhen und Wanzen ausgeprefstes Blut zeigte die unveränderten Blutkörperchen der Menschen oder Thiere, von denen es herstammte. Die intacten Blutkörperchen fanden sich auch in Wanzenexcrementen in reichlicher Menge vor, ja sogar im Körper verhungerter Wanzen. — Das Blut von Flöhen, Wanzen und Mücken zeigt das gleiche Spectrum und giebt dieselben Häminkrystalle wie Menschenblut. Die Excremente der Hausfliege geben mit grofser Intensität das Spectrum des Hämatins und reducirten Hämatins, ebenso wie sie in reichlicher Menge und sehr leicht Häminkrystalle liefern.

Kratter[1]) erörterte den Wert des *Hämatoporphyrinspectrums* für den forensischen Nachweis von *Blut.*

A. B. Macallum[2]) machte weitere[3]) Angaben über den Nachweis des *Eisens* im *Chromatin*, und zwar auf mikrometrischem Wege.

F. W. Beyerinck[4]) machte Mittheilungen über qualitative und quantitative *mikrobiochemische Analyse*, nämlich über den Nachweis und die Bestimmung gewisser Stoffe unter Anwendung von *Mikroben*, um über die Natur organischer Flüssigkeiten, der Extracte von Pflanzentheilen, von Producten enzymatischer Umwandlungsprocesse u. s. w. Aufschlufs zu erhalten. Unter Anderem kamen hier die Bestimmung der *organischen Stoffe* in verdünnten Lösungen und im *Trinkwasser*, sowie des *Stickstoffs* in Betracht.

A. Samojloff[5]) berichtete über Neuerungen auf dem Gebiete der *Toxikologie.* Es sei auf die Originalarbeit verwiesen.

E. Ludwig[6]) beschrieb den Nachweis des *Quecksilbers* im *Organismus.* Die zerkleinerten Organe werden mit 1 Thl. 20 procentiger Salzsäure mehrere Stunden lang gekocht, worauf man auf 60° erkalten läfst, etwas chlorsaures Kalium hinzufügt, die hell gewordene Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt, mit Zinkstaub fünf Minuten durchschüttelt, mehrere Stunden lang stehen läfst, nochmals Zinkstaub zusetzt und letzteren mit reinem, dann mit

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 998. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 50, 277. — [3]) JB. f. 1891, 2575. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 142. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 1665. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 941.

natronhaltigem und schliefslich wiederum mit reinem Wasser auswäscht. Der auf Glaswolle gesammelte Niederschlag wird mit Alkohol entwässert, in einem Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, darauf zum Abdestilliren des Quecksilbers erhitzt. Letzteres wird entweder durch die Bildung von Tropfen oder durch die Reaction mit Jod erkannt. — Derselbe berichtete über Untersuchungen Ullmann's, welche die Vertheilung des *Quecksilbers* im thierischen *Organismus* bei verschiedenartigen Anwendungsweisen von Quecksilberpräparaten betrafen.

G. Morpurgo[1]) hat eine Monographie über den *Honig* geschrieben, in welcher unter Anderem auch die Veränderungen und Verfälschungen desselben besprochen wurden. Was die ersteren anbetrifft, so tritt am häufigsten die schleimige Gährung auf, deren Producte Milchsäure und gummiartige, schleimige Substanzen sind. 10 g Honig sollen nicht mehr als 6 ccm $^1/_{10}$-Normallauge neutralisiren. Um zugesetzten *Stärkezucker* aufzufinden, dialysire man den Honig nach Hänle[2]) und polarisire dann oder bestimme die Glucose gewichtsanalytisch. Auch die *Saccharose* suche man nach der Dialyse auf und bestimme sie eventuell. *Stärke*, *Mehle* oder *Dextrin* bleiben beim Auflösen des Honigs in Alkohol zurück und lassen sich dann bestimmen. *Seifezusatz* erkennt man durch den Geschmack, die Schaumbildung u. s. w., *Leim* durch Fällen mit Gerbsäure. *Glycerin* und *Saccharin* bestimme man wie bei Untersuchungen von Wein und Bier. Man führe ferner die Bestimmung der Phosphorsäure und die mikroskopische Prüfung aus.

A. Sendele[3]) hat die chemische Analyse des *Honigs* behufs der Auffindung zugesetzter *Zuckerarten* erörtert. Er empfiehlt das dialytische Verfahren Hänle's[4]), bei welchem schliefslich das Polarisationsvermögen ermittelt wird. Es liefsen sich noch Zusätze von 1 bis 2 Proc. *Saccharose* oder *Stärkezucker* nachweisen.

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 317, 337. — [2]) JB. f. 1890, 2558. — [3]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 271. — [4]) JB. f. 1890, 2558.

E. Dieterich[1]) erklärte die Hänle'sche[2]) Methode zur Aufsuchung von *Stärkezucker* im *Honig* für unbrauchbar.

W. Niebel[3]) benutzt zum Nachweise von *Pferdefleisch* in *Nahrungsmitteln (Würsten)* die bekannte Thatsache, dafs jenes ziemlich viel *Glycogen* und viel mehr *Zucker* enthält als andere *Fleischsorten.* Er bestimmte das Glycogen und die Dextrose in verschiedenen Fleischarten und -präparaten.

A. Stutzer[4]) lieferte Beiträge zur Bestimmung der in den *Handelspeptonen* enthaltenen *stickstoffhaltigen Bestandtheile* (Fleischbasen, unverändertes Eiweifs, Albumosen, Peptone, Leim, Leimpeptone). Es sei auf das Original verwiesen.

S. Bein[5]) fand, dafs frisches *Eigelb*, welchem 10 Proc. Kochsalz zugesetzt worden waren, an Aether etwa 30 Proc. *Fett* abgab, während dasselbe Gemisch nach vier bis fünf Monaten nur noch 20 bis 22 Proc. Rohfett lieferte. Salicylsäure u. s. w. übten eine ähnliche Wirkung nicht aus.

F. Jean[6]) bestimmt in dem *Eidotter* des Handels, welcher zur *Weifsgerberei* dient, das Wasser, die Fette, das Vitellin u. s. w., sowie die Asche. Für die Wasserbestimmung werden 10 g Dotter mit etwas Essigsäure angesäuert, zuerst bei 50 bis 60° und zuletzt bei 110° getrocknet. Zur Fettbestimmung zieht man den Rückstand mit Petroleumäther aus und verdunstet das Extract. Das in Petroleumäther Unlösliche giebt an Wasser das lösliche *Vitellin* neben Kochsalz ab, während das unlösliche neben Mineralstoffen hinterbleibt.

F. Simand[7]) erörterte die Bestimmung des *Traubenzuckers* im *Leder*, welcher letzterem zur Beschwerung hinzugesetzt wird. Es sei betreffs der vorgeschlagenen Methode auf das Original verwiesen.

A. Carnot[8]) bedient sich der chemischen Analyse zur Feststellung des Alters vorhistorischer menschlicher *Gebeine*, indem Er deren *Fluorgehalt* bestimmt.

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 437 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1890, 2558. — [3]) Chem. Centr. 1892 b, 63. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 501. — [5]) Biederm. Centr. 1892, 138. — [6]) Monit. scientif. [4] 6 b, 651. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 683. — [8]) Compt. rend. 115, 337.

S. Gabriel [1]) fand in *Zähnen* vom *Rinde* weniger als 0,1 Proc. *Fluor*. Letzteres wurde durch die Aetzmethode nachgewiesen und geschätzt.

M. Weibull [2]) berichtete über die Analyse von *Fischguano*.

C. Fermi's [3]) Abhandlung über die *Leimgelatine* als Reagens zum Nachweise *tryptischer Enzyme* ist auch anderswo [4]) im Auszuge zu finden. *Trypsin* läfst sich noch bei einer Verdünnung von 1:32000 nachweisen. Die Empfindlichkeit wächst auf Zusatz von Soda, in der Wärme und beim Durchleiten von Luft.

Die „Association of Official Agricultural Chemists“ [5]) Nordamerikas hat einheitliche Methoden zur Analyse *gegohrener Getränke (Weine)* aufgestellt. Es sei hervorgehoben, dafs von einer Bestimmung des *Weinsteins* abgesehen, dagegen die Aufsuchung und Bestimmung von *Milch-* und *Buttersäure* berücksichtigt wurde.

Die von W. Fresenius [6]) und B. Haas [7]) aufgestellten Fundamentalgrundsätze für die chemische Untersuchung und Beurtheilung der *Weine* sind auch anderswo [8]) einzusehen.

A. Stackmann [9]) theilte die Analysenresultate *kaukasischer Weine* mit, worunter ein Süfswein war.

K. Schmitt [10]) hat 52 erlesene *Weine* aus dem herzoglich nassauischen Cabinettskeller untersucht und aus den dabei erhaltenen Resultaten zahlreiche Ableitungen gemacht. Einige der Weine waren recht alt (einer 186 Jahre). Hier sei Folgendes hervorgehoben. Eine sehr starke Rechtsdrehung zuckerfreier Weine deutet nicht ohne Weiteres auf Verwendung von unreinem *Stärkezucker* hin. Bei der Bestimmung des *Alkohols* neutralisire man vor dem Destilliren. Mit dem Alter sinkt der Alkoholgehalt stark. In den untersuchten Weinen war der Gehalt an *flüchtigen Säuren* ein abnorm hoher, obgleich die Anzeichen von

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 522. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1689. — [3]) JB. f. 1891, 2581 (dort steht in Folge eines Druckfehlers: *typischer* Enzyme). — [4]) Ber. (Ausz.) 1892, 471. — [5]) Chem. News **66**, 112. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 499 (Ausz.); in den JB. nicht übergegangen. — [7]) Daselbst (Ausz.). — [8]) Chem. News **65**, 19. — [9]) Russ. Zeitschr. Pharm. **31**, 81; Zeitschr. anal. Chem. 1892, 288. — [10]) Chem. Centr. 1892b, 1009.

Essigstich fehlten. Nur in frisch geschwefelten Weinen ist *schweflige* Säure als solche vorhanden, da ein kleiner Theil derselben mit der Zeit sich oxydirt, der Rest in aldehydschweflige Säure übergeht, deren Menge beim Altern des Weines abnimmt. Der nach Abzug von Glycerin und Zucker verbleibende *Extractrest* wächst beim Altern der Weine. Eine Zunahme der *Gesammtsäure* beim Altern der Weine liefs sich nicht erkennen. Dagegen gilt dies für die *fixen Säuren*. In sämmtlichen Weinen wurde *freie Weinsäure* vorgefunden. Der Gehalt an *Glycerin* war ein sehr hoher; die Annahme einer Maximalmenge von 14 Thln. Glycerin auf 100 Thle. Alkohol hat für diese Weine keine Gültigkeit. Beim Altern der Weine nimmt der absolute Glyceringehalt ab, während das Verhältnifs zum Alkoholgehalte steigt. Weitere Angaben beziehen sich auf die Anwesenheit flüchtiger oder nicht flüchtiger *Ester* und *Aldehyde*. *Borsäure* kommt in jedem Naturweine vor.

N. v. Lorenz [1]) lieferte einen Beitrag zur indirecten Bestimmung des *Alkohols* in Flüssigkeiten, welche neben jenem Wasser und Extractivstoffe enthalten, durch Ermittelung des specifischen Gewichtes vor und nach Austreibung des Alkohols und Wiederherstellung des ursprünglichen Volums. Bezüglich der von Demselben zur Berechnung aufgestellten Gleichungen sei auf die citirte Stelle verwiesen.

A. Borntraeger [2]) lieferte Beiträge und Bemerkungen zur gerichtlich-chemischen *Weinanalyse*. Es handelte sich um die Bestimmung von *Alkohol* und *Extract*. — Was die Alkoholbestimmung anlangt, so ist eine Neutralisation des Weines vor dem Destilliren im Allgemeinen überflüssig, bei stark essigstichigen oder stark gährenden Weinen dagegen durchaus erforderlich. Der Wein kann im unverdünnten Zustande oder nach Zusatz von 1 Vol. Wasser destillirt werden, wobei man zwei Drittel vom Weinvolume übertreibt. Bei der Analyse süfser Weine ist die Vornahme der Verdünnung anzurathen. Es ist zweckmäfsig,

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 335 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 358.

einige Körnchen Sand oder Bimsstein zuzusetzen. — Um aus der Menge des Totalextractes diejenige des zuckerfreien Extractes abzuleiten, wird gewöhnlich der mit dem Reductionscoëfficienten der Dextrose berechnete Zucker in Abzug gebracht. Reine *Süfsweine* enthalten meistens [1]) mehr Lävulose als Dextrose, während im *Moste* in der Regel Invertzucker vorhanden ist. Da nun die Dextrose bei der Fehling-Soxhlet'schen Titrirung stärker als die Lävulose reducirt, so würde man bei der Berechnung auf Dextrose zu wenig Zucker und daher zu viel reines Extract finden. Es empfiehlt sich daher, auf Invertzucker auszurechnen, um richtigere Zahlen zu erhalten.

Mecke und Wimmer [2]) bestimmen im *Weine* den *Alkohol* durch Destilliren des mit Aetzkalk neutralisirten Getränkes u. s. w. — Um das *Extract* zu bestimmen, verdampfen Sie 150 ccm des Weines auf 50 ccm, verdünnen auf das ursprüngliche Volum und bestimmen das specifische Gewicht mit der Brix'schen Spindel.

G. Lange [3]) hat die Bestimmung des *Extractes* in *Weinen* kurz besprochen.

J. A. Müller [4]) bestimmt den *Extract* der *Weine* durch Verdampfen bei 100° in einem rechteckigen Platinkästchen, welches in ein eben solches Messingrohr geschoben wird. Letzteres erhitzt man 12 Stunden lang im Wasserbade unter Durchleiten von Kohlensäure. An den erhaltenen Resultaten ist eine Correctur anzubringen.

R. Frühling [5]) zieht für die Bestimmung des *Extractes* in *Verschnittweinen* der directen Methode die indirecte vor, bei welcher das specifische Gewicht der von Alkohol befreiten und wieder zum ursprünglichen Volum aufgefüllten Flüssigkeit als Grundlage dient.

Samelson [6]) sprach von der Bestimmung des *Extractes* in *Verschnittweinen* und des *Zuckers* in *Mosten*.

W. Seifert [7]) bestimmte das *Chlor* im *Weine* durch Ver-

---

[1]) Derselbe, JB. f. 1888, 2606; f. 1889, 2462; dieser JB., S. 2630. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 967. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 417. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 27, 340. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 331. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 350. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 186.

dampfen des letzteren mit Soda, Veraschen, Auflösen in reiner, verdünnter Salpetersäure und Titriren nach Volhard's[1]) Methode.

M. Ripper[2]) schrieb über die *schweflige Säure* im *Weine* und deren Bestimmung. In geschwefelten Weinen ist die schweflige Säure theils als solche, theils als aldehydschweflige Säure vorhanden. Ihre Gesammtmenge kann durch directe Behandlung mit Jod, also ohne Destillation bestimmt werden, da die übrigen Weinbestandtheile, aufser dem rothen und gelben Farbstoffe und dem Tannin, kein Jod aufnehmen und die Aufnahmefähigkeit dieser letzteren Körper durch Mineralsäuren fast vollständig zerstört wird. Man versetze 50 ccm Wein mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 3) nebst Stärkelösung und titrire mit Jodlösung bis zur Blaufärbung, um die freie schweflige Säure zu bestimmen. Um die gesammte Menge der letzteren zu finden, behandele man 50 ccm Wein mit 25 ccm Normallauge 10 bis 15 Minuten lang, füge darauf 10 ccm der verdünnten Schwefelsäure hinzu und verfahre weiter wie oben.

A. Bertschinger[3]) destillirt zur annähernden Bestimmung der *schwefligen Säure* im *Weine* 100 ccm des letzteren mit etwas Phosphorsäure bis auf die Hälfte ab, fängt das Destillat in einer Lösung von Natriumdicarbonat auf und titrirt es mit $^1/_{10}$ normaler Jodlösung. Die Resultate fallen um 1 bis 3 mg pro Liter Wein zu hoch aus.

Morgenstern und Pawlinow[4]) kochen zur Bestimmung der *Phosphorsäure* im *Weine* 200 ccm des letzteren bis zur Verjagung des Alkohols, setzen 20 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 hinzu, kochen bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe, neutralisiren nahezu und verfahren weiter nach der Citratmethode.

G. Marpmann[5]) bestimmt das *Glycerin* in gegohrenen *Getränken* (*Wein*, *Bier* u. s. w.) folgendermafsen. Er versetzt 250 ccm Wein u. s. w. mit 2 bis 3 g trockenem Aetzbaryt, filtrirt

---

[1]) JB. f. 1877, 1074. — [2]) J. pr. Chem. [2] 46, 428. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 142. — [4]) Ber. (Ausz.) 1892, 920. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 420; Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 374 (Ausz.).

nach einer Stunde 200 ccm ab und treibt daraus das Glycerin mit Dampf ab. Die zuerst übergehenden 50 ccm. enthalten kein Glycerin und können zur Alkoholbestimmung dienen. Man destillirt weiter, bis reines Wasser (Brechungsindex 1,3330) entweicht. Sodann wird das Refractionsvermögen des gemessenen Destillates bestimmt, worauf man es auf 50 ccm verdampft und zur Controle abermals mittelst des Refractometers untersucht. Aus einer von Demselben aufgestellten Tabelle lassen sich die den Brechungsindexen entsprechenden Procentgehalte Glycerin entnehmen.

E. Suhr[1]) empfiehlt für die Bestimmung des *Glycerins* in *gegohrenen Flüssigkeiten*, namentlich in Süfsweinen, das Verfahren von v. Törring[2]). — Im *Glycerin* des Handels bestimme man den Reingehalt nach Planchon[3]), und ebenso in Glycerinlösungen, welche von anderweitigen organischen Stoffen möglichst frei sind.

Fr. Schaumann[4]) erörterte in ausführlicher Weise die Bestimmung des reinen *Glycerins* in dem bei der Analyse der *Weine* nach der üblichen Methode erhaltenen rohen Producte.

G. Baumert[5]) schlägt für die Bestimmung des *Glycerins* im *Weine* folgende von F. Schaumann ausgearbeitete Methode vor. Man dampft 50 oder 100 ccm Wein mit 1 bis 2 g Calciumcarbonat auf etwa die Hälfte ein, behandelt den Rückstand in einer besonderen *Vorrichtung* mit überhitztem Wasserdampf und bestimmt im eingeengten Destillate das Glycerin entweder mit Hülfe des Refractometers oder Pyknometers oder nach Benedikt und Zsigmondy[6]) oder nach Planchon[7]). Das dritte Verfahren giebt genauere Resultate als das vierte.

M. T. Lecco[8]) verdampft zur Bestimmung des *Glycerins* im *Weine* 10 ccm des letzteren mit 0,1 g pulverigen Calciumhydrats und 10 g Quarzsand bis fast zur Trockne, extrahirt 4 bis 5 mal mit heissem, absolutem Alkohol, verdampft den Auszug, löst in 5 ccm Alkohol, fügt 7,5 ccm Aether hinzu, lässt einige Stunden stehen,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 470 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1889, 2562, 2579. — [3]) JB. f. 1888, 2570. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 460. — [5]) Arch. Pharm. 231, 324. — [6]) JB. f. 1886, 2160. — [7]) JB. f. 1888, 2570. — [8]) Chemikerzeit. 1892, 504.

decantirt, dampft ein, trocknet eine Stunde lang bei 100° und wägt. Man kann auch den Verdampfungsrückstand des mit Aetzkalk versetzten Weines mit heifsem Alkohol auf ein bestimmtes Volum bringen und einen aliquoten Theil des Filtrates weiter verarbeiten.

Derselbe [1]) berichtete, dafs das vorstehende Verfahren zur Bestimmung des *Glycerins* auch bei *Süfsweinen* ein zuckerfreies Product liefert, wenn man 1 g Aetzkalk statt 0,1 g anwendet.

J. A. Müller [2]) verfährt zur Bestimmung der *flüchtigen* und *fixen Säuren* im *Weine* in folgender Weise. Er titrit zunächst die Gesammtsäure mit Barytwasser in Gegenwart von Phenolphtaleïn, verjagt aus einer anderen Probe des Weines die Kohlensäure bei 18° im Vacuum und titrit wieder. Schliefslich werden die übrigen flüchtigen Säuren durch Verdampfen, Aufnehmen mit Wasser, abermaliges Eindampfen und nochmaliges Wiederholen dieses Processes vertrieben, worauf die fixen Säuren sich titriren und die flüchtigen aus der Differenz berechnen lassen.

E. Ackermann [3]) erinnert Petrowitsch [4]) gegenüber daran, dafs bei der Behandlung von *Süfsweinen* nach der Methode von Berthelot und Fleurieu [5]) zur Bestimmung des *Weinsteins* letzterer nicht in krystallinischer Form erhalten wird, sondern dafs ihn der mit niederfallende Zucker einschliefst. Er räth daher, Süfsweine vor der Bestimmung des Weinsteins völlig vergähren zu lassen, wobei keine Weinsäure zerstört wird.

Manseau [6]) räth, die *freie Säure* im *Weine* nicht auf Weinsäure, sondern auf Schwefelsäure auszurechnen, da neben jener noch andere Säuren zugegen sind, worunter Er stets die *Aepfelsäure* nachweisen konnte. Um letztere zu bestimmen, fälle man mit Alkohol, füge zum Filtrate etwas überschüssigen Aetzkalk und krystallisire den nach 24 Stunden gesammelten Niederschlag aus verdünnter Salpetersäure um. Es resultirt Calciumdimalat.

H. Röttger [7]) hat Vogel [8]) gegenüber hervorgehoben, dafs

---

[1]) Ber. 1892, 2074. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 25, 118; Bull. soc. chim. [3] 7, 830. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 405. — [4]) JB. f. 1886, 2130. — [5]) JB. f. 1863, 710. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 308. — [7]) Daselbst 1892a, 766. — [8]) JB. f. 1891, 2578.

bei Entfärbung von *Weinen* durch Thierkohle später der Gehalt an *Zucker* zu niedrig gefunden wird, da die Kohle zu grofse Mengen des letzteren aufnimmt. — Die von Medicus[1]) in den Traubenkämmen vorgefundene Substanz, welche nach Jenem bei der Untersuchung von auf den Kämmen vergohrenen Weinen auf *Salicylsäure* Täuschungen bewirken kann, ging beim Vergähren von Weinbeeren mit Wasser und Zucker nicht in Lösung.— *Prefshefe* ist im Stande, *Kartoffelzucker* fast vollständig zu vergähren, was W. Fresenius (daselbst) bestätigt.

A. Borntraeger[2]) machte eine vorläufige Mittheilung über das scheinbare Verhältnifs zwischen *Dextrose* und *Lävulose* in den dunkelbraunen *Malagaweinen* und in anderen ähnlich bereiteten *Weinen*. Gewöhnlich[3]) bestimmt man in *Süfsweinen* das Verhältnifs jener beiden Zuckerarten durch Titrirung mit Fehling'scher Flüssigkeit, Polarisation und Berechnung, ob in der Flüssigkeit die eine Zuckerart der anderen gegenüber vorwiegt, d. h. ob die beobachtete Drehung derjenigen des Invertzuckers entspricht resp. gröfser oder kleiner ist. Nach dem, was über die Natur des Zuckers im Moste und über die sogenannte *selective Gährung*, welche Er *„differentielle“* nennt, bekannt ist, sowie auf Grund fremder und eigener Analysen von Süfsweinen, kann man dafürhalten, dafs letztere schwer einen Ueberschufs an Dextrose enthalten werden. Es wird vielmehr in stärkezuckerfreien Weinen in der Regel die Lävulose vorwiegen, auch wenn Saccharose zugesetzt worden war, deren Rechtsdrehung natürlich Rechnung getragen werden müfste. Von dieser Regel machen die dunkelbraunen Malagaweine gewöhnlich eine Ausnahme, indem sie einen scheinbaren Ueberschufs an Dextrose enthalten. Dies hängt von ihrer Herstellungsweise aus über freiem Feuer stark eingekochtem Moste ab, bei welcher Operation der Zucker theilweise caramelisirt wird und dabei einen Theil seines linksseitigen Drehungsvermögens einbüfst. Dies ist von Wichtigkeit für die

[1]) JB. f. 1891, 2580. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 207; Staz. sperim. agrar. ital. 22, 138. — [3]) Siehe Derselbe, JB. f. 1888, 2606; f. 1889, 2462.

Aufsuchung des *Stärkezuckers* in solchen Weinen, da mitunter das Polarisationsvermögen des reducirenden Zuckers als entscheidend erklärt worden ist. Nur mäfsig eingekochte Moste liefern meistens Süfsweine, in welchen die Dextrose nicht merklich vorwiegt. Diese wiegt eben nur dann scheinbar vor, wenn Caramelisirung stattgefunden hatte. In den von Ihm untersuchten Malagaweinen des Handels gab die Aufsuchung der rechtsdrehenden, schwer vergährbaren Bestandtheile des Stärkezuckers nach dem Verfahren von Nefsler und Barth [1]) bisher stets negative Resultate. Bei im Laboratorium eingekochtem Moste war, je nach dem Grade der Caramelisation, das Ergebnifs der Untersuchung das gleiche; oder aber es ergab sich ein scheinbar positives Resultat, wie wenn Stärkezucker zugegen wäre. Es waren also in letzteren Fällen rechtsdrehende, in 90 proc. Alkohol lösliche, nicht vergährbare und auch nicht leicht invertirbare Substanzen gebildet worden. Bei der Herstellung der dunkelbraunen Malagaweine scheint die Caramelisirung gewöhnlich nicht so weit getrieben zu werden.

L. Sostegni [2]) schrieb über die Bestimmung der *Farbintensität* und der freien *Weinsäure* im *Weine.* — Bei der Ermittelung der ersteren kann die verschiedenartige Beschaffenheit des zum Vergleiche dienenden Fuchsins Fehler verursachen. Aufserdem ist die Höhe der im Colorimeter beobachteten Flüssigkeitssäulen von Einflufs auf die Resultate. — Bei den Methoden von Borgmann [3]), sowie Nefsler und Barth [4]) zur Bestimmung der freien Weinsäure kann, wie schon Gans [5]) hervorgehoben hatte, das Niederfallen von saurem Calciummalat Irrthümer verursachen, was bei dem Verfahren von Berthelot und Fleurieu [6]) nicht der Fall ist.

Schaffer und v. Freudenreich [7]) studirten die in *Natur-* und *Kunstweinen* vorkommenden *Hefen* und *Bacterien.* Sämmtliche untersuchte Naturweine, mit Ausnahme eines trüben, waren

---

[1]) JB. f. 1882, 1328. [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 10. — [3]) E. Borgmann, Analyse des Weines. Wiesbaden 1884, S. 39, 41. — [4]) JB. f. 1883, 1625. — [5]) JB. f. 1888, 2454. — [6]) JB. f. 1863, 710. — [7]) Chem. Centr. 1892 a, 415.

frei von Bacterien und enthielten nur Hefen; einige waren sogar hefenfrei. Sämmtliche Kunstweine enthielten sehr viele Bacterien.

J. Gonnet und de Raczowki[1]) untersuchten die Wirkung von *Formaldehyd* auf *rothe Weine*. Beim Erwärmen der entgeisteten *Weine* mit 5 proc. Formaldehydlösung resultirt ein weinrother Niederschlag und ein nur schwach rosa gefärbtes Filtrat. Ist dagegen *Fuchsin* zugegen, so ist die Färbung des Filtrates eine stärkere, rothviolette, diejenige der Fällung violett, roth oder bläulich. Aufserdem läfst sich dem Niederschlage durch Amylalkohol der Farbstoff entziehen, um diesen zu identificiren. — In den Filtraten von den mit Formaldehyd behandelten reinen Weinen kann man den Zucker ohne Weiteres bestimmen, sowie auch noch andere Weinbestandtheile. — *Orseillefarbstoff* enthaltender Wein liefert bei der Behandlung mit Formaldehyd einen rothen Niederschlag, während das Filtrat stärker als bei Naturweinen gefärbt erscheint. Ist *Blauholzfarbstoff* zugegen, so resultirt eine braune Fällung und ein nur wenig gefärbtes Filtrat.

P. E. Alessandri[2]) sprach über einige Reactionen des *Farbstoffes* der *Rothweine* und über den Nachweis von *Theerfarben* in letzteren.

M. Bottler[3]) theilte die Analysen von mit Branntwein und Wasser versetztem *Weine* mit und stellte den dabei erhaltenen Resultaten diejenigen der Untersuchung des ursprünglichen Weines gegenüber.

K. Portele[4]) erörterte den Nachweis von *denaturirtem Alkohol* in *Weinen*. Als Denaturirungsmittel dient in Oesterreich ein Zusatz von 2 Proc. Holzgeist, 0,5 Proc. Pyridinbasen und 0,02 Proc. einer etwa 10 proc. Phenolphtaleïnlösung. Man suche daher das *Phenolphtaleïn* und die *Pyridinbasen* auf, wofür Derselbe den Weg anzeigte.

W. Seifert[5]) hob bezüglich der Frage des Nachweises von

[1]) Chem. Centr. 1892a, 968. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 525 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 97. — [4]) Daselbst, S. 357. — [5]) Daselbst, S. 119.

Obstwein im *Traubenweine* hervor, dafs das Verhältnifs des Weinsteins zum Kaliumgehalte, der Gehalt der Asche an Calciumcarbonat und Phosphorsäure hierfür keinen Aufschlufs gestatten. Dagegen ist für Obstweine das Fehlen von Weinstein und Weinsäure charakteristisch. Bei jungen Traubenweinen beträgt der Weinsteingehalt nicht unter 1 g im Liter. Bei alten, namentlich alkoholreichen Weinen kann der Gehalt ein geringerer sein, bei stark gegypsten und kranken Weinen sogar gänzlich verschwinden. Es kann somit der Weinsteingehalt nur bedingt einen Anhalt für die Entscheidung obiger Frage geben.

L. Weigert[1]) berichtete über die Untersuchung von *Obstmost*.

L. Aubry[2]) machte Mittheilungen über Methoden zur Untersuchung von *Malz*, auf welche Angaben verwiesen sei.

M. Hamburger[3]) theilte Beobachtungen mit über die Bestimmung des *Extractes* im *Malz*, auf welche hiermit hingewiesen sei.

A. Bau[4]) empfiehlt für die Bestimmung der *vergährbaren Substanzen* in *Bierwürzen* zu praktischen Zwecken das Verfahren von Elion[5]). Dabei können untergährige oder obergährige Hefen zur Anwendung kommen.

E. Prior[6]) besprach die im *Biere* enthaltenen *Säuren* und deren Bestimmung.

Derselbe[7]) berichtete über die Trennung und Bestimmung der *Säuren* in *Bier*, *Würze*, *Malz* u. s. w.

L. Aubry[8]) machte Angaben über die Bestimmung des specifischen Gewichtes und des *Extractes* im *Biere*, ferner über die betreffs des *Vergährungsgrades* und *Säuregehaltes* an die Biere zu stellenden Anforderungen.

E. Mohler[9]) gab eine allgemeine Methode an zur Analyse von *Alkoholen* und *Spirituosen* des Handels, um die Säuren, Aether, Aldehyde, das Furfurol, die höheren Alkohole und die stickstoff-

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 451, 467. — [2]) Chem. Centr. 1892 a, 798. — [3]) Daselbst 1892 b, 310. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 1473, 1520. — [5]) JB. f. 1890, 2595, 2820; f. 1891, 2580. — [6]) Chem. Centr. 1892 a, 767. — [7]) Daselbst 1892 b, 943. — [8]) Daselbst 1892 a, 767. — [9]) Daselbst, S. 573, 682, 882.

haltigen Bestandtheile (Ammoniumverbindungen, Pyridin und Alkaloïde) zu bestimmen.

F. M. Horn[1]) hat in *Prefshefen* die Trockensubstanz, die Säure, die Asche und die Triebkraft, d. i. die Kohlensäureproduction aus Zuckerlösung ermittelt.

Apparate.

G. Bornemann[2]) machte Angaben über *Laboratoriumsgeräthe* aus Aluminium (*Luftbad*, *Wasserbad*, *Sandbäder*, *Ringe*, *Klammern*, *Schornsteine*, *Dreifüfse*, *Tiegel*, *Heifswassertrichter*), deren Benutzung Er empfahl.

W. Ostwald[3]) machte einige *Laboratoriumsapparate* bekannt, nämlich einen kleinen *Gasofen*, einen *Universalhalter*, ein *Filtrirgestell*, *Filtrirringe*, einen *Trockenofen* nebst *Trichterhalter*, einen *Schwefelwasserstoffapparat* und eine *excentrische Klinke*, um die Schiebfenster der *Abzüge* in der Höhe zu erhalten.

J. Fiumi[4]) beschrieb zwei *Apparate* für Unterrichtszwecke, wovon der eine zum Nachweise der *Kohlensäure* und der andere zur Demonstrirung der bei physikalischer und chemischer *Lösung* eintretenden *Temperaturänderungen* dient.

J. B. Coleman[5]) gab dem *Pfeifenrohr-Dreiecke* zum Erhitzen von Tiegeln eine zweckmäfsigere Form.

F. A. Gooch[6]) empfahl ein *Stativ*, welches an den Arbeitstisch festgeschraubt wird, sowie ferner ein leicht herzustellendes *Dampfbad* und einen *Apparat* zum Reinigen des *Quecksilbers*.

Th. Frederking[7]) liefs Sich ein *Koch-*, *Schmelz-* oder *Verdampfgefäfs* patentiren.

R. Muencke[8]) construirte einen sogenannten *Universal-Wassermotor*.

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 165. — [2]) Ber. 1892, 3637. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 180. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 671. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 326. — [6]) Sill. Am. J. [3] **44**, 239. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 492 (Ausz.) (Pat. 63 315). — [8]) Chem. Centr. 1892b, 857.

Von E. Gieseler[1]) sind eine *Turbine* und eine *Drehwaage* für Vorlesungsversuche beschrieben worden.

L. Spiegelberg[2]) hat einen neuen *Schüttelapparat* für Laboratoriumszwecke hergestellt.

W. R. Dunstan und T. S. Dymond[3]) beschrieben einen einfachen *Schüttelapparat* für Laboratorien.

C. Mann[4]) berichtete über eine *Vorrichtung* zum gleichförmigen *Mischen* gröfserer Mengen *pulverförmiger Körper*.

H. L. Bridgam[5]) beschrieb einen *Apparat* zum *Mischen* und *Vertheilen* von *Erzproben*.

Derselbe[6]) construirte eine *Maschine* zur *Probeziehung* aus grofsen *Erzmengen*.

C. G. Haubold jr.[7]) hat einen *Schleuderemulsor (Mischschleuder)* construirt, welcher zum Mischen fester Substanzen mit einander, zum Mischen fester mit flüssigen Körpern oder flüssiger mit anderen Flüssigkeiten sich empfiehlt. Die Maschine kann in der Technik für zahlreiche Zwecke Anwendung finden.

G. Lange[8]) besprach die Anwendung der *Centrifuge* im Laboratorium.

Es ist die Anwendung der *Centrifuge* als *Mischmaschine* besprochen worden[9]).

M. Ekenberg[10]) hat Versuche mit dem *Centrifugal-Emulsor* angestellt. Der von Ihm construirte *Apparat* dient zur innigen Mischung ungleichartiger Flüssigkeiten, z. B. von Oel und Wasser.

G. Gärtner[11]) construirte eine Kreisel-*Centrifuge* und besprach ihre Anwendung zu verschiedenen chemischen oder physiologischen Zwecken, z. B. zur Bestimmung des *Rahmes* in der *Milch*, zum Sedimentiren von *Harn*, *Sputum* u. s. w., sowie zur Untersuchung des *Blutes (Hämatokrit)* auf den Procentgehalt an *rothen Blutkörperchen*.

---

[1]) Ann. Phys. [2] **46**, 333. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 699. — [3]) Chem. News **65**, 148. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 410. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 264. — [6]) Daselbst. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 588. — [8]) Daselbst, S. 488. — [9]) Chemikerzeit. 1892, 1397. — [10]) Daselbst, S. 988; Chem. News **66**, 51; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 486. — [11]) Chem. Centr. 1892b, 769; Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 475.

Fr. Hugershoff[1]) empfahl die Gärtner'sche Kreisel-*Schleuder* und erörterte deren Gebrauch.

W. Thörner[2]) besprach die Anwendung der *Centrifuge* bei analytischen und mikroskopischen Arbeiten, namentlich bei der Bestimmung des *Fettes* in der *Milch*[3]) und in *Milchproducten*.

Kube[4]) empfiehlt die sogenannte *Nitrir-Centrifuge* von Selwig und Lange[5]), in welcher sowohl die Nitrirung von Baumwolle, Holzstoff u. s. w., als auch die Entfernung der Säure vorgenommen wird.

M. Loeb[6]) ersann einen *Apparat* zum Abzeichnen *gekrümmter Oberflächen* behufs der Illustration der Eigenschaften von *Gasen* u. s. w.

H. Petersen[7]) hat einen Vortrag über *Trockenapparate* für chemische Laboratorien gehalten.

M. Kähler[8]) berichtete über einen neuen *Trockenschrank*.

E. Sauer[9]) hat von Täuber angegebene *Laboratoriumsapparate* beschrieben, nämlich einen *Trockenapparat*[10]) für den bei der *organischen Elementaranalyse* zu verwendenden Sauerstoff resp. für die Luft, und eine *Nutschvorrichtung*. Für *Laboratoriumsturbinen* nach Rabe's System[11]) wendet man Treibriemen aus weichem Leder statt Schnüre aus Gummi an.

M. Chatard[12]) verwendet für die directe Bestimmung des *Wassers* in *Mineralien* eine *Vorrichtung*, bei welcher das die Substanz und wasserfreie Soda enthaltende Schiffchen in einem Platinrohre erhitzt wird.

A. L. Winton[13]) construirte eine *Vorrichtung*, um *Futtermittel* im Wasserstoffstrome zu trocknen.

J. A. Morell[14]) liefs Sich einen *Apparat* zum Eindampfen von *Lösungen* patentiren.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 587 (Ausz.). — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1101. — [3]) Siehe Derselbe, diesen JB., S. 2600. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 1616. — [5]) Daselbst, S. 1277 (D. R.-P. 64447 vom 18. Juni 1891). — [6]) Chem. News 65, 220. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 536. — [8]) Ber. 1892, 3612. — [9]) Chemikerzeit. 1892, 143; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 104. — [10]) Siehe auch Derselbe, Ber. 1892, 258. — [11]) JB. f. 1888, 2608. — [12]) Chem. Centr. 1892a, 505. — [13]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 676 (Ausz.). — [14]) Chemikerzeit. 1892, 869; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 584 (Ausz.).

Von C. Schulze und B. Tollens[1]) ist eine *Vorrichtung* zum *Verdampfen* von Flüssigkeiten im Vacuum construirt worden.

Magnet[2]) hat eine *Vorrichtung* ersonnen, um in *Wasserbädern* ein constantes Niveau zu erhalten.

R. Miller[3]) empfahl Abänderungen an den *Vacuumapparaten* der *Zuckerfabriken*.

W. Reatz[4]) hat einen continuirlich wirkenden *Saug-* und *Druckapparat* angefertigt.

G. Guglielmo[5]) construirte eine neue *Quecksilberluftpumpe*.

G. W. A. Kahlbaum[6]) hat Sich eine *Quecksilberluftpumpe* patentiren lassen.

J. F. Usagin[7]) brachte an der *Sprengel'schen Luftpumpe* Verbesserungen an.

F. J. Smith[8]) hat für *Quecksilberluftpumpen* eine *Vorrichtung (Quecksilberelevator)* beschrieben, mit deren Hülfe das herabgeflossene Quecksilber selbstthätig in das Reservoir zurückgehoben wird.

F. Hugershoff[9]) empfahl eine neue *Wasserluftpumpe* mit Rückschlagventil, welche sich an jeden Wasserleitungshahn anschrauben läfst, ohne die Wasserentnahme, während des Ruhens der Pumpe, zu verhindern.

H. B. Fulton[10]) ersann eine Vorrichtung zur Bestimmung des *specifischen Gewichtes* von *Flüssigkeiten*.

W. Salomon[11]) construirte einen *Apparat* zu Bestimmung des *specifischen Gewichtes* von Flüssigkeiten.

Fr. Maly[12]) schrieb über den Gebrauch der *Aräometer*.

J. Schütz[13]) machte weitere[14]) Angaben über Sein *Aräosaccharimeter* und dessen Anwendung zur Bestimmung des *Zuckers* im *Harne*.

---

[1]) Ann. Chem. 271, 46. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 308 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 493 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 669. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1b, 239. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 1647; Ber. (Ausz.) 1892, 921 (Pat. 63 631). — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. 9, 86. — [8]) Phil. Mag. [5] 34, 115. — [9]) Chem. Centr. 1892b, 769. — [10]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 305. — [11]) Ann. Phys. Beibl. 16, 323; Chem. Centr. 1892b, 241. — [12]) Chem. Centr. 1892a, 841; Ann. Phys. Beibl. 16, 569. — [13]) Chemikerzeit. 1892, 925. — [14]) JB. f. 1891, 2583.

Fritsch[1]) ersann ein *Aräopyknometer* zur Untersuchung von *Rübensaft* und *Melasse*. Es handelt sich um ein *Saccharometer*, welches, mit wenig Saft beschwert, in Wasser eingesenkt wird.

T. O'Connor Sloane[2]) hat ein *Barometer* für Vorlesungszwecke angegeben.

H. Sentis[3]) hat ein *Barometer* hergestellt, dessen Angaben — bei mittlerem Drucke — von dem Einflusse der Temperatur unabhängig sind.

A. W. J. Boekhout[4]) ersannn eine *Vorrichtung*, um bei *fractionirten Destillationen* den *Luftdruck* auf 760 mm Quecksilber zu reduciren.

A. v. Kalecsinszky[5]) hat über einen continuirlich wirkenden *Apparat* zur *Gasentwickelung* berichtet.

W. Reatz[6]) hat einen *Gasentwickelungsapparat* angegeben.

S. W. Johnson und T. B. Osborne[7]) beschrieben einen *Apparat* zur Herstellung gröfserer Mengen von *Wasserstoff*.

H. Löndahl[8]) hat einen *Schwefelwasserstoffapparat* mit mehreren Hähnen angegeben.

A. Burgemeister[9]) construirte eine *Vorrichtung* zur Erzeugung von *Gas* für Laboratorien zu Heiz- und Beleuchtungszwecken unter Anwendung von Gasolin (Petroleumäther).

S. W. Johnson[10]) beschrieb eine neue *Waschflasche* für *Gase*.

J. Habermann[11]) construirte einen *Gaswaschapparat* nebst *Gestell* dazu.

A. Gawalowski[12]) empfahl einen *Apparat* zum Reinigen und Trocknen von *Leuchtgas*.

Greiner und Friedrichs[13]) haben Ihren[14]) *Apparat* zur Bestimmung der *Kohlensäure* mit automatischem Säurezuflufs weiter[15]) verbessert.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 55. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 946. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 16, 325. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 666. — [5]) Daselbst, S. 544. — [6]) Daselbst, S. 415. — [7]) Daselbst, S. 675 (Ausz.). — [8]) Chemikerzeit. 1892, 1690. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 236. — [10]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 677 (Ausz.). — [11]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 328. — [12]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 686 (Ausz.). — [13]) Daselbst, S. 187. — [14]) JB. f. 1891, 2584. — [15]) Daselbst.

A. H. Gill[1]) besprach eine verbesserte *Pipette* für *Gasabsorptionen.*

J. Robson[2]) machte Angaben über einen *Apparat* zur Extraction der in Wasser gelösten *Gase.*

F. Hoppe-Seyler[3]) beschrieb einen *Apparat* zur Gewinnung der in *Wasser* gelösten *Gase* durch Combination der Quecksilberpumpe mit der Entwickelung durch Auskochen.

Auch G. J. W. Bremer[4]) hat über einen *Apparat* zur *Extraction* der in *Wasser* gelösten *Gase* berichtet.

Derselbe[5]) beschrieb eine *Flasche*, mit deren Hülfe man auf einfache Weise in einer bestimmten Tiefe *Wasser* schöpfen kann.

L. Blum[6]) construirte einen *Apparat* zur *Absorption* resp. Oxydation des bei der *Schwefelbestimmung* im *Eisen* sich ergebenden *Schwefelwasserstoffs.*

G. Lunge[7]) hat am *Gasvolumeter*[8]) einige Verbesserungen angebracht.

Derselbe[9]) hat über das *Universal-Gasvolumeter* berichtet.

J. A. Müller[10]) construirte ein neues *Gasvolumeter.*

Es ist ein *Nitrometerstativ* beschrieben worden[11]).

F. M. Horn[12]) beschrieb ein *Nitrometer* für die Analyse von aus Nitrocellulose bereiteten *rauchschwachen Schiefspulvern.*

R. Ebert[13]) hat eine neue Form von *Hebern* construirt, welche, nach leichten Abänderungen, auch zum Aufsaugen rauchender oder ätzender Flüssigkeiten, sowie zur Filtration durch Asbest, Glaswolle oder Papier dienen können.

J. Ziegler[14]) ersann einen *Heber* für *ätzende Flüssigkeiten.*

P. Steglitz[15]) beschrieb einen einfachen *Heber* zum Angiefsen.

---

[1]) Am. Chem. J. **14**, 231; Zeitschr. anal. Chem. 1892, 292. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 504. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 367. — [4]) Rec. trav. chim. Pay-Bas **11**, 278. — [5]) Daselbst, S. 284. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 290. — [7]) Ber. 1892, 3157. — [8]) JB. f. 1891, 2585. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 677. — [10]) Bull. soc. chim. [3] 7, 507. — [11]) Chemikerzeit. 1892, 503. — [12]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 358. — [13]) Chemikerzeit. 1892, 1955. — [14]) Daselbst, S. 420. — [15]) Daselbst, S. 504.

L. Lefranc[1]) construirte aus Ebonit eine handliche *Filterpresse* für Laboratorien.

H. Kast[2]) beschrieb einen von Heynemann construirten *Apparat* zum Sedimentiren und Abfiltriren von *Niederschlägen*.

W. Saulmann[3]) hat *Filtrir-* und *Decantirapparate* für Laboratorien und Fabriken angegeben.

F. A. Hoffmann[4]) hat einen selbstthätigen *Filtrirapparat* combinirt.

St. Krawczynski[5]) construirte einen *Titrirapparat* mit automatischer Einstellung des Nullpunktes.

A. Ungerer[6]) erörterte die *Filtration* mit umgekehrtem Trichter und beschrieb die dazu erforderliche *Vorrichtung*.

Th. Paul[7]) gab eine *Vorrichtung* an zum *Filtriren* in der Hitze.

M. Forbes[8]) gab eine *Vorrichtung* an zum *Auswaschen* von *Niederschlägen* unter Zuhülfenahme der Luftpumpe.

P. W. Shimer[9]) beschrieb ein *Sammelgefäfs* für mikroskopisch zu prüfende Niederschläge von *Wässern*.

F. Clowes[10]) schrieb über die *Calibrirung* von *Ablaufpipetten*.

L. Lefranc[11]) ersann eine *Pipette* zum Abmessen *giftiger Flüssigkeiten*.

G. P. Vanier[12]) stellte *Pipetten* für *Flufssäure* aus Cerisin her.

V. Dvorak[13]) construirte eine *Quecksilberpipette*.

G. A. Le Roy[14]) beschrieb eine *Pipette* und eine *Bürette* für die Ausführung mafsanalytischer Bestimmungen in der Industrie.

C. Meineke[15]) benutzt statt der üblichen *Büretten* solche mit ringförmigen Theilstrichen *(Ring-Nonius-Bürette)*.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 257. — [2]) Dingl. pol. J. 285, 14; Chem. Centr. 1892b, 434. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 183; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 165. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 413. — [5]) Ber. 1892, 3010. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 418. — [7]) Ber. 1892, 2208. — [8]) Chem. News 66, 55. — [9]) Chem. Centr. 1892b, 543. — [10]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 327. — [11]) Chem. News 66, 166. — [12]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 198 (Ausz.). — [13]) Ann. Phys. Beibl. 16, 315; Zeitschr. anal. Chem. 1892, 434 (Ausz.); vgl. JB. f. 1891, 2587. — [14]) Monit. scientif. [4] 6b, 719. — [15]) Chemikerzeit. 1892, 792.

M. Ripper[1]) beschrieb eine *Wägebürette*, welche vor und nach der Ausführung von Titrirungen gewogen wird.

A. F. Reid[2]) ersann eine *Vorrichtung* zum Abmessen von *Flüssigkeiten*, welche auch als *Bürette* dienen kann.

Derselbe[3]) beschrieb *Vorrichtungen* zum Ablesen an *Büretten*.

R. Benedict[4]) beschrieb einen *Bürettenschwimmer*.

L. Callendar[5]) hat das Siemens'sche *Platinpyrometer* verbessert.

A. Gawalowski[6]) construirte einen *Apparat* zur Ermittelung derjenigen Temperatur, bei welcher *Petroleum* Gase und Dämpfe entwickelt, die durch Luftzutritt zum Explodiren gelangen können.

Es ist eine Vorrichtung zur Prüfung der *Stabilität* von *Sprengstoffen* bei höherer Temperatur, sowie ferner ein *Extractionsapparat* beschrieben worden.

M. Ekenberg[8]) ersann eine *Vorrichtung* für *fractionirte Destillationen*.

Friedrichs[9]) gab zwei neue Formen von *Destillationsröhren* an.

J. B. Colemann[10]) beschrieb eine *Destillationsflasche* für die Bestimmung des *Ammoniaks* im *Wasser*.

Greiner und Friedrichs[11]) beschrieben einen weiteren[12]) *Kühlapparat* für fractionirte Destillationen.

E. Donath[13]) construirte einen *Rückflufskühler* mit innerem Kühlgefäfse aus Messing.

K. Zulkowski[14]) beschrieb eine *Kühlbatterie* für *Destillation* und *Rückflufs*.

Von K. Farnsteiner[15]) ist eine einfache *Kühl-* und *Extractionsvorrichtung* angegeben worden.

---

1) Chemikerzeit. 1892, 793. — 2) Chem. News 65, 68. — 3) Daselbst, S. 125. — 4) Chemikerzeit. 1892, 217. — 5) Chem. Centr. 1892b, 385. — 6) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 673 (Ausz.). — 7) Chemikerzeit. 1892, 615. — 8) Daselbst, S. 958. — 9) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 136. — 10) Chem. Soc. Ind. J. 11, 327. — 11) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 22. — 12) JB. f. 1891, 2588. — 13) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 355. — 14) Chem. Centr. 1892a, 841. — 15) Chemikerzeit. 1892, 1030.

R. Nahnsen[1]) hat Sich einen *Apparat* zum *Kühlen* und *Lösen* von *Gasen* patentiren lassen.

J. Hertkorn[2]) setzte einen *Sublimationsapparat* zusammen.

J. L. C. Eckelt[3]) empfiehlt zum Aufbewahren und Versenden von *Flufssäure Flaschen* aus Blei statt der theueren Guttaperchagefäfse.

H. Trey[4]) beschrieb eine *Verschlufsvorrichtung* für Apparate zur Entwickelung von *Schwefelwasserstoff*.

S. v. Dzierzgowski und L. v. Rekowski[5]) construirten einen *Apparat*, um Flüssigkeiten bei niedriger Temperatur keimfrei abzudampfen.

A. Trambusti[6]) berichtete über einen *Apparat* zur Cultur der *anaëroben Mikroorganismen* auf festem, durchsichtigem Nährmittel.

G. Embrey[7]) stellte einen *Apparat* zusammen für die Bestimmung des *freien* und *Albuminoid-Ammoniaks*.

C. Reinhardt[8]) hat einen *Apparat* zur gasvolumetrischen Bestimmung des gesammten *Kohlenstoffs* im *Eisen* bekannt gegeben.

F. Fuchs[9]) machte Angaben über einen neuen *Verbrennungsofen* für die *Elementaranalyse organischer Substanzen*.

Von J. Patrick[10]) ist ein *Tiegelschmelzofen* construirt worden.

R. Muencke[11]) berichtete über die Anwendung der *Benzinfeuerung* für *Verbrennungsöfen*, *Röhrenöfen*, *Muffelöfen* u. s. w.

R. Röher[12]) construirte einen „*Universal-Sparbrenner*“ genannten *Gasbrenner* mit mehreren Flammen, deren Zahl durch eine Drehung des Fufses bestimmt wird. Gleichzeitig mit dem Zutritte des Gases wird die Luftzufuhr regulirt.

P. Altmann[13]) construirte einen *Sicherheitsbrenner* zur Verhütung von Explosionen beim Erlöschen der Flamme.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 496 (Ausz.) (Pat. 63036). — [2]) Chemikerzeit. 1892, 795. — [3]) Daselbst, S. 17. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 667. — [5]) Chem. Centr. 1892 b, 226. — [6]) Daselbst, S. 330. — [7]) Daselbst 1892 a, 764. — [8]) Daselbst 1892 b, 549. — [9]) Ber. 1892, 2723; Chemikerzeit. 1892, 1429; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 571. — [10]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 521 (Ausz.) (Pat. 63657). — [11]) Chemikerzeit. 1892, 1561. — [12]) Daselbst, S. 1. — [13]) Daselbst, S. 989.

Ein neuer *Sicherheitsbrenner* ist beschrieben worden [1].

Teclu [2]) construirte einen neuen *Universal-Gasbrenner*.

G. Barthel [3]) hat weitere [4]) *Spiritusbrenner* angefertigt.

E. Pringsheim [5]) beschrieb eine *Vorrichtung* zur Erzeugung *weifsen* und *monochromatischen Lichtes* für Spectralbeobachtungen und sonstige optische Untersuchungen unter Anwendung einer *Argandlampe*.

H. N. Warren [6]) construirte eine neue *Glühlicht-Gaslampe*.

W. Hamlet [7]) beschrieb eine *Anordnung* für Arbeiten vor dem *Löthrohre*.

Holde [8]) beschrieb einen *Extractionsapparat* zum Erschöpfen von Flüssigkeiten und breiigen Substanzen mit Aether.

A. Smetham [9]) erfand eine neue Form von *Apparaten* zur *Fettextraction* aus Flüssigkeiten *(Milch)*.

M. Müller [10]) construirte einen *Extractionsapparat* für die Bestimmung des *Zuckers* in *Rüben* durch Ausziehen mit Alkohol. Die Vorrichtung gestattet jederzeit eine Probenahme, ohne den Apparat aus einander zu nehmen, um festzustellen, ob die Auslaugung beendigt sei oder nicht.

J. A. Müller [11]) wies auf die Nothwendigkeit hin, die amtlich controlirten *Alkoholometer (Präcisionsalkoholometer)* nachzuprüfen.

H. Kappeller [12]) hat ein *Taschen-Ebullioskop* für die Bestimmung des *Alkohols* im *Weine* angegeben.

H. Krüfs [13]) hat ein *Polarisationscolorimeter* construirt und die Vorzüge desselben gegenüber den gewöhnlichen Colorimetern hervorgehoben.

A. Schneider [14]) gab einen *Dialysator* für Versuchszwecke an.

C. E. Linebarger [15]) machte Mittheilungen über einen schnell arbeitenden *Dialysator*.

---

1) Chemikerzeit. 1892, 1692. — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 235; Chem. Centr. 1892a, 49; J. pr. Chem. [2] 45, 281. — 3) Chem. Centr. 1892b, 436; Ber. 1892, 2646. — 4) JB. f. 1890, 2611; f. 1891, 2590. — 5) Ann. Phys. [2] 45, 426. — 6) Chem. News 65, 289. — 7) Daselbst 66, 187. — 8) Chem. Centr. 1892b, 561. — 9) Daselbst 1892a, 766. — 10) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 232. — 11) Bull. soc. chim. [3] 7, 492. — 12) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 301 (Ausz.). — 13) Zeitschr. phys. Chem. 10, 165. — 14) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 304 (Ausz.). — 15) Chem. Centr. 1892b, 198.

O. Hänle [1]) hat einen *Dialysator* für die Analyse von *Honig* nach Seinem [2]) Systeme angegeben.

Von C. Engler [3]) sind Normen für die Construction Seines [4]) *Viscosimeters* aufgestellt worden, welches letztere etwas modificirt wurde.

G. H. Hurst [5]) besprach ein *Viscosimeter* zur Bestimmung der Zähigkeit von *Oelen.*

E. Besemfelder [6]) beschrieb ein *Reagensrohr* zur Hervorrufung von *Zonenreactionen*, nämlich von Reactionen, welche an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten auftreten.

D. Vitali [7]) modificirte den Marsh'schen *Apparat* zum Nachweise des *Arsens*, ebenso wie das zu letzterem Zwecke dienende Verfahren.

W. C. Heräus [8]) machte Angaben über die Herstellung und Haltbarkeit der *Concentrationsapparate* aus vergoldetem Platin für die *Schwefelsäureindustrie.*

W. Reatz [9]) beschrieb einen *Dreifufs* aus Glas für Schwefelsäureexsiccatoren.

R. Kobert [10]) machte Mittheilungen über den William'schen *Froschherzapparat*, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 278. — [2]) JB. f. 1890, 2558. — [3]) Dingl. pol. J. 286, 210; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 725. — [4]) Vgl. Engler und Künkler, JB. f. 1890, 2612. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 418. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 694. — [7]) Chem. Centr. 1892b, 420. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 300 (Ausz.). — [9]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 417. — [10]) Chemikerzeit. 1892, 673.

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen.

J. Watson[1]) beschrieb den Gebrauch von Fuller's *Spiral-Schieber-Lineal* zu chemischen Berechnungen.

In der Chemikerzeitung[2]) wurde ein von Klein angegebenes *Gradirwerk* beschrieben, welches zum Rückkühlen des Einspritzwassers von Dampfmaschinen-Condensatoren benutzt wird. Bei demselben läuft das Wasser an senkrechten Bretterwänden nieder und wird unter geringer Verdunstung durch aufsteigende Luft gekühlt, ohne dafs die Anwendung eines Ventilators nothwendig ist.

P. Lenard[3]) hat eingehende Studien über die *Elektricität der Wasserfälle* gemacht, deren Gesammtergebnisse folgende waren: Wassertropfen, die auf Wasser oder einen benetzten Körper fallen, entwickeln Elektricität. Das Wasser wird positiv elektrisch, die Luft entweicht mit negativer Ladung von der Stelle des Auffallens. In Tropfen zerfallene Strahlen sind geeignet, die Erscheinung stark bemerkbar zu machen; die Ladung des Wassers kann sich hier bis zur Fünkchenbildung steigern, das Luftpotential in einem Zimmer auf Hunderte von Volts gebracht werden. Am charakteristischsten zeigte sich die Erscheinung in den Versuchen mit isolirten Strahlen. Minimale Verunreinigungen des Wassers schwächen die Wirkung bedeutend. Auch alle anderen versuchten Flüssigkeiten (Alkohol, Aether,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 324. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1106. — [3]) Ann. Phys. [2] **46**, 584.

Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentin, Steinöl, Ammoniaklösung, Kalilauge, verdünnte Schwefelsäure, Glaubersalzlösung, Kochsalzlösungen, Bonner Leitungswasser, Quecksilber) erwiesen sich als wirksam, je in verschiedenem Grade und mit verschiedenem Zeichen; die Natur des Gases war ebenfalls von Einflufs. Eine einfache Erklärung der Erscheinung war unter der Annahme möglich, dafs Contactelektricität zwischen gasförmigen und flüssigen Körpern bestehe. Auf die Wasserfälle angewendet, ergaben die Versuche, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen in den Alpen, das Folgende: Unter ihren mannigfachen Bewegungserscheinungen sind wirksam nur die Zusammenstöfse der Wassermassen unter einander und mit dem feuchten Gestein; der Hauptsitz der Elektricitätsentwickelung ist daher der Fufs des Falles. Von da aus verbreitet sich die negative Elektricität der Luft in die Umgebung, während die positive des Wassers zur Erde geht. Elektromotorisch unwirksam ist das Hinabströmen des Wassers durch die Luft und das blofse Zerstieben desselben; seine Reibung am Gestein und der Einflufs des Erdpotentialgefälles sind nebensächlich. Schäumende Mischung der Luft mit dem Wasser vermindert nur die Luftelektricität; dieselbe kann auch vermindert erscheinen durch die Anwesenheit von Wasserstaub, der sich unter ihrer Influenz mit der entgegengesetzten Elektricität abtrennt. Auch die durch Regenfälle bewirkte Erniedrigung und Umkehr des normalen Erdpotentialgefälles, sowie die Erhöhung desselben durch die Meeresbrandung lassen sich durch diese Erscheinungen erklären. — J. Elster und H. Geitel[1]) theilten in einer Notiz über *Wasserfallelektricität* einige Beobachtungen mit, welche das Ergebnifs von Lenard's Untersuchungen durchaus bestätigen.

H. Moissan[2]) hat einen *elektrischen Ofen* angegeben, in welchem selbst *Uranoxyd* leicht reducirt werden kann.

W. Borchers[3]) beschrieb in einem Artikel über die *Verwendung des elektrischen Stromes für trockene metallurgische Proben* die von Ihm angegebenen hierzu geeigneten *Apparate.*

---

[1]) Ann. Phys. [2] 47, 496. — [2]) Compt. rend. 115, 1031; Chem. News 66, 319. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 133.

E. Gerland[1]) schrieb einen Bericht über *Neuerungen in der Elektrotechnik*, welchem Nachstehendes entnommen werden konnte: Zunächst wurde die *elektrische Ausstellung in Frankfurt a. M.* und insbesondere die wohlgelungene *Uebertragung einer Arbeit* von mehreren hundert Pferdestärken von Lauffen am Neckar bis nach Frankfurt auf eine Entfernung von 175 km mittelst des Drehstromes (Mehrphasenstromes) eingehend gewürdigt und die Verbesserungen an *Accumulatoren* und *Primärelementen* besprochen. Danach ist bei Accumulatoren das Ueberladen sowie ein Kurzschlufs zu vermeiden; die Apparate sollen auch nicht länger als 15 bis 16 Stunden geladen stehen. Bezüglich der Herstellung der activen Masse oder der Beschaffenheit der Flüssigkeit ist zu erwähnen, dafs Currie eine active Masse durch chemische und elektrolytische Reduction von Bleichlorür erhielt, während die Mining and General Elektric Lamp Co. das *Lithanod* herstellte, einen Stoff, der durch Zusammenpressen von Ammoniumsulfat mit *Bleiglätte* und Formen der Platte in einer Magnesiumsulfatlösung mittelst des Stromes erhalten wurde. — Um das *Entweichen des Elektrolyten* zu vermeiden, schlug Böttcher vor, eine Lösung von Zink in Kalilauge zu verwenden, aus welcher beim Laden das Metall niedergeschlagen wird, das sich jedoch beim Entladen wieder auflöst. — Die Hagener Accumulatorenfabrik empfahl, die *Reinigung der Säure für die Accumulatoren* mittelst Schwefelwasserstoff vorzunehmen. — De Meritens hat ein *Primärelement* angegeben, in Form einer Volta'schen Säule, in welcher das Kupfer durch eine durchlöcherte Bleielektrode, die auf einer Platte von poröser Kohle aufliegt, ersetzt worden ist. Nach Hospitalier wirkt jedoch dieses Element nicht günstig. — Edison gab ein *Primärelement* an, bei dem glühende Kohle die Kathode, geschmolzenes Bleioxyd den Elektrolyt und die Wand des erhitzten Eisengefäfses die Anode bildet. — Steinmetz empfahl bei den *Kaliumdichromatelementen* den Zusatz von Salzsäure zur Flüssigkeit. — Kausmine brachte bei denselben Elementen die Anordnung an, die Kohlenstäbe an dem Deckel zu

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 865.

befestigen, am Boden einen Zinkring zu legen, sowie zuerst die Schwefelsäure in das Gefäfs zu schütten und auf dieselbe die Kaliumdichromatlösung zu schichten. — Die englische Normalaichungscommission gab genaue Anweisungen für das Clark'sche *Normalelement* (Zink-Quecksilberelement mit einer breiartigen Mischung von Zink- und Quecksilbersulfat). — Von Neuerungen auf dem elektro-metallurgischen Gebiete wurden zunächst die *Kupfergewinnungsverfahren* von Siemens und Halske [1]) und von Höpfner [2]) ausführlich besprochen. — Kafsmann und Lange haben ein Verfahren der *elektrolytischen Gewinnung von Zink aus den Erzen* angegeben. Bei demselben wird pulverisirte Zinkblende mit Kohle und Wasser in einer rotirenden Trommel gemischt, durch welche Schwefelsäure fliefst und gleichzeitig ein elektrischer Strom geht. — Um *chemisch reines Kupfer* zu erhalten, fügte Parker hinter die Bäder, durch die ein Strom von $^{1}/_{2}$ bis $^{1}/_{3}$ Volt und 160 Ampère auf 1 qm Elektrodenoberfläche geht, ein Reinigungsbad an, dessen Elektrodenoberfläche $^{1}/_{3}$ bis $^{1}/_{4}$ von der der eigentlichen Bäder beträgt. — Schneller und Astfalk haben zur *Herstellung von Aluminium* (in Amerika kurz *Alium* genannt) vorgeschlagen, die Chlorüre, Fluorüre oder Oxyde mittelst Wasserstoff im elektrischen Lichtbogen zu reduciren. — Um die *Retorten gegen* die Einwirkung des bei der Zerlegung der Thonerde frei werdenden *Sauerstoffs zu schützen*, empfahl Willson eine röhrenförmige Anode zu benutzen, durch welche ein Strom von Kohlenwasserstoffen getrieben wird. — Rénard gewann *Wasserstoff* und *Sauerstoff durch Elektrolyse* einer Lösung von 13 Thln. Aetznatron in 100 Thln. Wasser in einem als Kathode dienenden eisernen Gefäfse, in welches ein eiserner, von Asbestgewebe umgebener Cylinder als Anode taucht. — *Phosphor* wird aus Phosphorsäure und Kohle im Cowles-Ofen [3]) erzeugt. — *Zinnober* liefert Quecksilber, das in einem Bade aus 8 kg Ammoniumnitrat, 8 kg Natriumnitrat und 100 kg Wasser unter fortwährendem Zuflufs von Schwefelsäure der Wirkung des Stromes

---

[1]) JB. f. 1888, 2647; f. 1890, 2624. — [2]) JB. f. 1890, 2647. — [3]) JB. f. 1885, 2010, 2013, 2016.

ausgesetzt wird. — Andréoli bereitete *Natriumhypochlorit* aus einer durch Aetznatron alkalisch gemachten Kochsalzlösung mit einem Strome von geringer Spannung, wobei als Anode Kohle, als Kathoden emaillirtes Eisen mit Manganhyperoxyd dienten. — Kellner's *elektrolytisches Bleichverfahren* und Groth's *Verfahren zum Gerben von Häuten* unter Verwendung von Elektricität wurden beschrieben [1]. — Mengarini hat gefunden, dafs auch der *Wechselstrom* Elektrolyte zersetzt, jedoch weniger wie ein ebenso starker Gleichstrom, dafs der Wechselstrom dazu mindestens eine bestimmte Dichte haben mufs, dafs der mittlere Werth der erhaltenen Ionen mit der Wechselzahl wächst, und dafs zugleich eine bestimmte Wechselzahl nöthig ist, um eine Zersetzung zu bewirken. — Zum Schlusse wurden die *Isolationsmittel*, das *elektrische Schweifsen* und *Löthen*, das *Heizen mittelst Elektricität*, *elektrische Feuermeldesignale* und *Lampen*, sowie *Neuerungen auf dem Gebiete der Telegraphie und Telephonie* besprochen.

Nach Shedlock und Denny [2]) geschieht zur *Gewinnung von Metallen* die Vorbehandlung der Erze dadurch, dafs man das Erzpulver durch einen mit Generatorgasbrennern versehenen hohen Raum fallen läfst und während des Fallens durch eingeblasene Dampfluftströme beständig aus der Fallrichtung ablenkt, um die Theilchen in möglichst langer Berührung mit diesen Strömen und den Flammen oder den Verbrennungsproducten zu erhalten, damit eine weitgehende Oxydation der oxydirbaren Bestandtheile und rasche Abtreibung der entwickelten Gase und Dämpfe erzielt werde. Hierzu gaben Sie einen geeigneten *Apparat* an.

G. J. Atkins und E. Applegarth [3]) empfahlen bei der *elektrolytischen Darstellung von Alkali- und Erdalkalimetallen* über die Kathode ununterbrochen Quecksilber fliefsen zu lassen. Zu diesem Zwecke beschrieben Sie einen eigens construirten *Apparat*.

C. Winkler [4]) hielt einen interessanten Vortrag über die *fabriksmäfsige Darstellung der Leichtmetalle*. Danach ist die

---

[1]) JB. f. 1888, 2855. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 654 (D. R.-P. 64 246). — [3]) Daselbst, S. 621 (D. R.-P. 64 409. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 349.

Fabrikation des *Natriums* in den letzten Jahren stark gefallen, da die Herstellung des Aluminiums auf elektrochemischem Wege einen grofsen Aufschwung genommen hat. Die Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft in Neuhausen (Schweiz) erzeugt gegenwärtig reines *Aluminium* durch ausschliefsliche Elektrolyse von Thonerde, wobei Kryolith nur zur Herstellung eines den Strom leitenden Schmelzbades benutzt wird; eine Verflüchtigung von Aluminiumchlorid findet hierbei nur dann statt, wenn dem Bade Chloride hinzugefügt werden. Auch das *Magnesium* wird gegenwärtig auf elektrolytischem Wege gewonnen.

J. F. Schuster[1]) beschrieb das *Magnesium und dessen* hauptsächlichste *Verwendung*. Verwendungsarten des Metalles sind: Zu Magnesiumfackeln, zu Blitzlicht, zur Reduction von Metalloxyden (Kupferoxydul), zur Reinigung von Kupferlegirungen (Neusilber, Messing) und metallischem Nickel, in der Stahlindustrie zum Reinigen des Stahls von Schwefel und Phosphor, als Entwässerungsmittel für Oele (Anilinöle), Alkohole und Aether, endlich in der Galvanotechnik als Ersatz des Zinks.

Aus einem Aufsatze in Dingler's Journal über *Neuerungen im Metallhüttenwesen*[2]) konnte Nachfolgendes entnommen werden: W. Diehl hat *Aluminium* aus der Legirung desselben mit Eisen dargestellt. Diese Legirung (mit 70 Proc. Aluminium) wird auf elektrolytischem Wege erzeugt, wobei als Elektrolyt das durch Umsetzung von Fluornatrium mit Kalialaun erhaltene Aluminiumalkalifluorid und als Kathode eine aluminiumärmere Eisenlegirung verwendet werden. Die gewonnene Legirung kann durch Erhitzen in geschmolzenes Aluminium und eine an letzterem ärmere Eisenlegirung oder durch Schwefel in Schwefeleisen und Aluminium zerlegt werden. — E. Meyer gewann *Aluminium* aus Aluminaten durch Erhitzen mit Kohle oder einem in der Hitze Kohle ausscheidenden Material: Sägespänen, Kohlenwasserstoffen: $Al(NaO)_3 + 2C = AlO + 3Na + 2CO$ und $AlO + C = Al + CO$[3]). Die zuerst entweichenden Dämpfe werden in Wasser

[1]) Chem. Centr. 1892b, 598. — [2]) Dingl. pol. J. **283**, 128. — [3]) AlO soll ein sich bildendes niedrigeres Aluminiumoxyd sein.

geleitet, wodurch zugleich Alkalihydroxyd als Nebenproduct gewonnen werden kann. — A. Massé (Société Elektro-Metallurgique Française) hat zusammenhängende *Kohlenelektroden* aus einzelnen Kohlenplatten in der Weise hergestellt, dafs die Kohlenplatten mit einem aus kohlenstoffhaltigen Substanzen bestehenden Kitt (Fruchtzuckersyrup mit einem Zusatz von etwa 10 Proc. Dextrin oder Gummi oder heifsem Theer mit feingepulverten Coaks) bestrichen, auf einander gelegt und allmählich auf Rothglühhitze erwärmt wurden. — A. Grätzel von Grätz hat zur *Gewinnung von Leichtmetallen (Bor, Silicium, Beryllium, Aluminium, Magnesium) auf elektrolytischem Wege* aus einer Schmelze vorgeschlagen, zu dem Oxyd des zu gewinnenden Metalles und der Halogenverbindung eines elektropositiveren Metalles noch das Oxyd des letzteren zuzusetzen. Dieses Oxyd des elektropositiveren Metalles soll sich direct mit dem Halogen, welches beim Durchleiten des Stromes entsteht, verbinden, so dafs an den Anoden freier Sauerstoff entweicht. Zur Gewinnung von Aluminium besteht die Schmelze aus Aluminiumoxyd, Calciumchlorid und (etwa 5 Proc.) Calciumoxyd, zu jener von Silicium mufs das Bad aus Quarzpulver, Chlorstrontium und Strontiumoxyd zusammengesetzt sein. In ähnlicher Weise bestehen die Schmelzen für Beryllium aus dessen Oxyd, Chlorcalcium und Calciumoxyd, für Magnesium aus dessen Oxyd, Chlorbaryum und Baryumoxyd, sowie für Bor aus Borsäure, Chlorstrontium und Strontiumoxyd. — W. Stahl[1]) hat ein Verfahren angegeben zur *Gewinnung von Kupfer oder verhüttbaren eisen- und manganhaltigen Extractionsrückständen* aus armen, nicht rentirenden oder schwer verarbeitbaren Erzen. Diese Erze enthalten 3 bis 4 Proc. Kupferkies, 0,5 bis 1,1 Proc. Eisenkies, 8 bis 12 Proc. Bitterspath, 10 bis 12 Proc. Manganspath, 66 bis 68 Proc. Eisenspath und 5 bis 9 Proc. Rückstand. Die Erze werden einem oxydirenden Rösten unterworfen; das Röstgut setzt man dann nach dem Zufügen von schwach saurer, chlormagnesiumhaltiger Lauge einem Verwitterungsprocefs aus. Hierdurch erhält man einerseits eine kupferhaltige Lauge, aus der

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 47 (D. R.-P. 60409).

das Kupfer mit Eisen gefällt werden kann, und andererseits einen Extractionsrückstand der in Folge seines hohen Eisen- und Mangangehaltes zur Darstellung von *Spiegeleisen* geeignet ist. Die entkupferten magnesiumsulfathaltigen Laugen können durch Zusatz von Chlornatrium oder von Kalk (wobei sich aus dem Eisenchlorür Eisenoxydul und Chlorcalcium bildet) wieder in chlormagnesiumhaltige Laugen überführt werden. Arme Kobalterze (mit 0,8 bis 1,2 Proc. Co, 4 bis 10 Proc. Fe, 0,5 bis 2 Proc. Mn und 0,2 bis 0,5 Proc. Cu) werden nach dem Zerkleinern und Todtrösten mittelst Chloralkalien und Kiesen (Eisenkies) in angehender Rothgluth chlorirend geröstet. Die aus dem Röstgut zu erzielende Extractionslauge enthält neben Kobalt und Mangan geringe Kupfer- und Eisenmengen; das Kupfer wird daraus mit Schwefelwasserstoff, das Kobalt dann mit Schwefelnatrium abgeschieden und zur Entfernung der Spuren von Mangan und Eisen mit verdünnten Säuren behandelt. — J. Perino hat einen mechanischen *Laugeapparat* angegeben. — G. Wyckoff Cummis gab ein Verfahren an zum *Ausglühen von Kupfer und Kupferlegirungen.* Danach werden die Metalle in einer geschlossenen Retorte, welche mit weder oxydirend noch reducirend wirkenden Gasen (Dampf, Stickstoff, Kohlensäure) angefüllt ist, bis auf etwa 700° erhitzt und dann gekühlt. — Das Verfahren von Siemens und Halske zur *Gewinnung von Kupfer* direct aus den Erzen *auf elektrolytischem Wege* [1]) wurde eingehend besprochen.

J. H. J. Dagger [2]) schrieb über *die Fabrikation und den industriellen Werth des Aluminiums*; Er berücksichtigte hierbei besonders die Angreifbarkeit des Metalles durch verschiedene Reagentien.

A. E. Hunt [3]) besprach die *Fabrikation und die* verschiedenen *Verwendungen des Aluminiums* vom Standpunkte des Ingenieurs aus.

A. Bucherer [4]) erhielt *Aluminium durch Elektrolyse* einer mit Kohle versetzten Lösung von Doppelsulfiden in geschmolzenen

---

[1]) JB. f. 1890, 2624. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 124. — [3]) Daselbst, S. 752 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 494 (D. R.-P. 63 995).

Halogenalkalisalzen. Er hat gefunden, dafs durch Einwirkung der Sulfide oder Polysulfide der Alkalien oder alkalischen Erden in der Wärme, unter Vermittlung von Schwefel und Kohle im Ueberschufs, auf Aluminiumoxyd oder Aluminiumhydroxyd *Doppelsulfide des Aluminiums mit den Alkalien oder alkalischen Erden* entstehen: $3 Na_2S + Al_2O_3 + 3C + 3S = Na_6Al_2S_6 + 3CO$. Diese Doppelsulfide lösen sich leicht in den geschmolzenen Halogensalzen der Alkalien oder alkalischen Erden. Das erzielte Aluminium soll sehr rein sein.

Nach L. Grabau[1]) soll zur *Herstellung von Aluminium* ein Gemisch von Fluoraluminium (oder Aluminiumoxyfluorid, Al_2OF_4) mit Soda oder anderen basischen Stoffen der Elektrolyse unterworfen werden. Man schmilzt in einem Behälter mit Hülfe des elektrischen Lichtbogens *Kryolith* und trägt in dieses Bad nach Mafsgabe der Aluminiumausscheidung eine Mischung von Fluoraluminium und Soda ein. Die positive Elektrode besteht aus Kohle, die negative aus Metall (Aluminium). Während sich am negativen Pole Aluminium ausscheidet, entwickelt sich am positiven Kohlensäure. Das Mischungsverhältnifs des Fluorides mit der Soda kann je nach dem beabsichtigten Nebenzweck sich ändern.

G. A. Le Roy[2]) fand bei Versuchen über die *Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Aluminium*, dafs entgegen der herrschenden Ansicht das technisch reine Metall (mit 99,5 Proc. Aluminium) von den genannten Säuren rasch angegriffen und gelöst wird. Er gab in einer Tabelle die Gewichte des gelösten Metalles in Grammen pro 1 qm bei zwölfstündiger Einwirkung der Säure an, aus welcher hervorgeht, dafs das technisch reine Metall selbst in der Kälte von diesen Säuren angegriffen wird, dafs also das Aluminium für Apparate zur Darstellung solcher Säuren nicht verwendet werden kann.

A. Arche[3]) hat den *Einflufs der mechanischen Bearbeitung des Aluminiums auf seine Angreifbarkeit durch chemische Agentien* untersucht und gefunden, dafs, je reiner (kieselfreier) das Alu-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 367 (D. R.-P. 62 851). — [2]) Chem. Centr. 1892 a, 51. — [3]) Dingl. pol. J. 284, 255.

minium ist, desto widerstandsfähiger es wird, dafs geschmiedetes Metall am wenigsten, gewalztes und gezogenes stärker, sowie gegossenes oder mellirtes Metall am leichtesten von Essigsäure angegriffen wird. Gröfsere Oberflächen desselben begünstigen den Angriff. Kochsalz- und Sodalösung wirkten unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen am stärksten auf das Metall ein. Aus allen Versuchen geht jedoch hervor, dafs die Verwendung des Aluminiums zu Gefäfsen, in denen Nahrungsmittel aufbewahrt werden sollen, ganz unbedenklich ist.

W. Ohlmüller und R. Heise [1]) haben Untersuchungen über die Verwendbarkeit des *Aluminiums zur Herstellung von Efs-, Trink- oder Kochgeschirren* ausgeführt und sind zu folgenden Schlufssätzen gelangt: Das Aluminium wird innerhalb der für Efs-, Trink- und Kochgeschirre im Allgemeinen in Betracht kommenden Zeit durch saure wie alkalische Flüssigkeiten angegriffen, und zwar bei Zimmerwärme in verhältnifsmäfsig geringem Grade. Bei Siedhitze ist die Löslichkeit sehr verschieden und erreicht in manchen Fällen eine beträchtliche Gröfse. Die Angreifbarkeit der Geschirre wird mit der Zeit in Folge von Veränderungen der Oberfläche des Metalles häufig geringer. Es scheinen hier dieselben Ursachen für die Angreifbarkeit vorzuliegen, wie bei den Zinn-Bleilegirungen. Auch bei Aluminiumgeschirren kann die chemische Abnutzbarkeit durch zweckdienliche Behandlung vermindert werden. Eine Schädigung der Gesundheit durch den Genufs von Speisen oder Getränken, welche in Aluminiumgeschirr gekocht oder aufbewahrt worden sind, ist bei den hierbei gewöhnlich in Betracht kommenden Verhältnissen nicht zu erwarten. Das Aluminium nimmt hinsichtlich der Abnutzbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur einen günstigen Platz unter den Metallen ein; durch hohe Temperatur wird jedoch seine Löslichkeit in Säuren derart gesteigert, dafs die erhaltenen Zahlen von keinem anderen Metalle, das Blei ausgenommen, auch nur annähernd erreicht werden.

Aubry [2]) hat das Verhalten des *Aluminiums gegen Bier*

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 599. — [2]) Daselbst, S. 233.

untersucht und gefunden, dafs gährendes oder fertiges Bier das Metall kaum angreifen (100 ccm nahmen in drei Wochen höchstens 0,8 mg Aluminium auf). Auch bei der Gährung übt das Metall keinen Einflufs; das erzielte Bier war von gutem Geschmack und die Entwickelung der Hefe wurde nicht beeinträchtigt. Aluminiumröhren für Bierpression blieben unangegriffen. Dagegen greift eine 10 procentige Sodalösung das Metall merklich an; kurzes Abspülen des Rohres mit dieser Lauge und Nachspülen mit Wasser ist ausreichend und schädigt das Rohr nicht. — R. Kobert[1]) bemerkte zu dem Artikel von Aubry, dafs die Aufnahme von 8 mg Aluminium in einem Liter Bier mit Rücksicht auf die Befunde von Siem (1886)[2]) keineswegs als unschädlich zu betrachten sei. — Auf diese Bemerkung schrieb Aubry eine Erwiderung[3]) mit welcher sich Kobert[4]) einverstanden erklärte.

N. Wender[5]) hat den *Einflufs der Kohlensäure auf Aluminium* studirt[6]) und zunächst gefunden, dafs reine trockene Kohlensäure nicht den geringsten Einflufs auf das Metall ausübt. Aber auch die Versuche mit feuchter Kohlensäure ergaben, dafs die Säure selbst unter hohem Druck (in Syphonflaschen) nur einen minimalen Einflufs auf das Metall ausübt und nur scharfkantige oder Bruchstellen des Aluminiums etwas mehr angegriffen wurden. In dem Versuchswasser konnte nach dem Verjagen der Kohlensäure nie Aluminium nachgewiesen werden. Selbst Sodawasser, welches 0,8 Proc. krystallisirtes Natriumcarbonat, 0,1 Proc. Chlornatrium und Kohlensäure enthielt, löste unter 8 Atmosphären Druck in drei Tagen nur 0,14 Proc. Aluminium. Auf Grund dieser Versuche hat Er sich die Verwendung von Aluminium für Syphonköpfe patentiren lassen.

C. Winkler[7]) hat Versuche über die *Angreifbarkeit und Abnutzung des Aluminiums* ausgeführt, indem Er vergleichsweise

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 821; Chem. Centr. 1892b, 233. — [2]) Siem, Ueber die Wirkungen des Aluminiums und Berylliums, Inaugural-Dissertation, Dorpat 1886; nicht in den JB. übergegangen. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1078. — [4]) Daselbst, S. 1106. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 548. — [6]) Vgl. voranstehende und nachfolgende Auszüge. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 69.

Löffel aus Silber, Neusilber und aus Aluminium in täglichen Gebrauch nahm und den Gewichtsverlust bestimmte. Als mittlere jährliche Abnutzung ergab sich beim (12 löthigen) Silberlöffel 0,403 Proc., beim Neusilberlöffel 1,006 Proc. und beim Aluminiumlöffel 0,630 Proc. Ein 16 Jahre in Gebrauch gewesener Aluminiumlöffel hatte 5,85 Proc. seines ursprünglichen Gewichtes verloren. Aluminiumgeräthschaften dürften sich demnach nur um Geringes stärker abnutzen als solche aus legirtem Silber, dagegen weniger als Neusilbergeräthschaften.

N. Wender[1]) hat auch die *Einwirkung des Speichels auf Aluminium* untersucht, da dieses Metall zur Verfertigung künstlicher Gebisse vorgeschlagen worden war. Er fand, dafs bei einer mehrwöchentlichen Einwirkung von Speichel das verwendete Aluminiumblech nur $^1/_{10}$ Proc. seines Gewichtes verloren hatte.

G. Lunge und Schmid[2]) haben Versuche über die *Einwirkung verschiedener Flüssigkeiten auf Aluminium* ausgeführt und sind zu dem Resultate gelangt, dafs Kaffee- und Theeabsud, sowie Bier im praktischen Sinne genommen das Metall gar nicht angreifen, dafs die Einwirkung von Branntwein nur aufserordentlich gering und jene der organischen Säuren (1- und 5 procentige Lösungen) sowie der sauren Flüssigkeiten (Wein, saure Milch, Fruchtsäfte) wohl schon bemerkbarer ist, ohne jedoch irgendwie bedenklich grofs zu werden. Das Aluminium kann demnach in Form von Geschirren unbedenklich zum Aufbewahren von Nahrungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur verwendet werden. Von *Salpetersäure* wird das Metall jedoch entgegen den Angaben der Lehrbücher ziemlich stark angegriffen.

Plagge[3]) hat eingehende Untersuchungen über die Verwendung von *Aluminiummetall zu Feldflaschen und Kochgeschirren* ausgeführt, welche ergaben, dafs gegen die Aluminiumfeldflaschen weder vom praktischen, noch vom öconomischen Standpunkte aus wesentliche Bedenken vorliegen, und dafs vom sanitären

---

[1]) Chem. Centr. 1892 a, 924. — [2]) Chem. News 65, 110; Chem. Soc. Ind. J. 11, 543 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1892, 7. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1198.

Standpunkte aus die Verwendung derselben ganz unbedenklich erscheint. Aus den Versuchen ergab sich ferner, daſs Aluminiumgefäſse zwar von den meisten Speisen und Getränken angegriffen werden, aber nur in geringem und bei fortgesetztem Gebrauch rasch abnehmendem Maſse, und daſs die in Betracht kommenden Aluminiummengen pro Mann und Tag nur wenige Milligramme betragen. Ein directer, einjähriger Ernährungsversuch an zwei Menschen mit in Aluminiumgeschirren bereiteten Speisen hat die vollständige Unschädlichkeit der in den menschlichen Organismus so eingeführten Aluminiummengen ergeben.

Balland[1]) hat Versuche über die *Einwirkung von Luft, Wasser, Salz, Essigsäure, Weinsäure, Weinstein, Natriumphosphat, Alkohol, Tannin, Wein, Bier, Most, Kaffee, Zucker, Milch, Olivenöl, Speichel, Urin, Erde, Soda, Seife und* von *Carbolsäure auf Aluminium* ausgeführt; Er kam zu dem Schlusse, daſs das Aluminium ganz gut zur Anfertigung von häuslichen Gegenständen verwendet werden kann. Nur Essig und Salz greifen das Aluminium, aber auch nur in ungefährlichem Grade, an; die Wirkung der übrigen Substanzen auf dasselbe steht hinter jener auf andere Metalle zurück.

J. W. Richards[2]) empfahl als *Loth für Aluminium* eine Legirung aus letzterem und Zink, welcher Phosphorzinn beigemengt ist.

Nach dem an unten angegebener Stelle[3]) enthaltenen Auszuge werden *Aluminiumgegenstände zur Vergoldung und Versilberung* nach dem Reinigen in einer Lauge von kaustischem oder kohlensaurem Kali gründlich abgewaschen und dann zwei Minuten lang in ein siedendes Bad aus Cyansilber-Cyankalium und Cyanquecksilber eingetaucht. Es bildet sich ein Silberamalgam, auf welchem man die anderen Metalle in gewöhnlicher Weise niederschlagen kann; z. B. läſst sich darauf aus einem Bade von Chlorzink und Natriumsulfat auch Zink niederschlagen, wodurch die nachfolgende Versilberung, Vernickelung u. s. w. erleichtert wird.

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 342. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1158 (Amer. Patent). — [3]) Chem. Centr. 1892 b, 1005.

C. A. Hering[1]) besprach in einem Aufsatze die Aussichten der *Gewinnung des Antimons auf nassem Wege* nach den bisher vorgeschlagenen Methoden[2]). Aus diesem Aufsatze sind nur zwei neuere Verfahrungsweisen hervorzuheben. Das Verfahren von Sanderson[3]) bezweckt die Abscheidung des Goldes aus goldhaltigen Antimonplatten auf elektrolytischem Wege unter Verwendung von Antimonchlorid und Kochsalz in Lösung als Elektrolyten. Nach dem Köpp'schen Verfahren löst man die Antimonerze in Eisenoxydsalzen unter Zusatz von Haloidsalzen und etwas freier Salzsäure und elektrolysirt die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit, wobei das Antimon sich am negativen Pol abscheidet.

E. Rodger[4]) beschrieb den *englischen Antimonschmelzprocefs*. Bei diesem Procefs wird das quarzführende *Schwefelantimon* mit Eisen niedergeschmolzen und das reducirte eisenhaltige Metall durch Verschmelzen mit wenig geschmolzenem Schwefelantimon vom Eisen befreit.

W. West, J. E. Clemons, J. Shuter, T. C. Basshor, G. J. Popplein und W. M. Orem[5]) haben folgendes Verfahren der *Zinkgewinnung* angegeben: Erze, welche im Mittel 14 Proc. Blei, 26 bis 30 Proc. Zink, 12 bis 15 Proc. Eisen, 2 Proc. Kupfer, 27 bis 36 Proc. Schwefel und 12 Proc. Kieselsäure enthalten, werden auf einer Ziegelschicht bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur geröstet. Das entweichende Schwefligsäuregas wird in einen Behälter geleitet, in dem sich gleiche, vorher geröstete Erze befinden; es bildet sich schwefligsaures Zink, welches mit Wasser ausgelaugt werden kann, während die anderen Metalle zurückbleiben. Aus der erhaltenen Lösung fällt man das Zink als Oxydhydrat mittelst Ammoniak. Zur Durchführung des Processes wurde eine besondere Apparatenanordnung angegeben.

---

[1]) Dingl. pol. J. 286, 287. — [2]) R. F. Smith, JB. f. 1871, 967; C. A. Hering, 1878, nicht in den JB. übergegangen; J. Hargreaves und T. Robinson, JB. f. 1882, 1361; F. M. Lyte, D. R.-P. 22131, nicht in den JB. übergegangen; J. Simpson und E. W. Parnell, JB. f. 1885, 2041 f.; W. Borchers, JB. f. 1887, 2499. — [3]) D. R.-P. 54219. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 16. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 464 (D. R.-P. 63085).

Nach G. Nahnsen [1]) wird der *elektrolytische Zinkniederschlag* durch den Einflufs geringer Mengen fremder Metalle (mit Ausnahme des Eisens) schwammig. Zur Reinigung zinkhaltiger Elektrolyte mufs der Zinkgehalt möglichst herabgesetzt werden, wodurch die Wirkung der Beimengungen nicht mehr zum Ausdruck kommt; oder der Elektrolyt passirt eine Reihe von mit Zinkstaub beschickten Gefäfsen, wodurch die fremden Metalle entfernt werden.

H. W. Rennie und W. H. Derrick [2]) berichteten über das *Probiren von Zinnerzen, Schlichen u. s. w.*, wobei Sie besonders die Reduction des Zinnsteines mittelst Cyankalium [3]) berücksichtigten. Sie fanden, dafs die directe Reduction des rohen Zinnerzes (von Malakka) insofern zu falschen Resultaten führt, als das gewonnene Zinn eisenhaltig ist und andererseits ein Theil desselben in die Schlacke geht. Es mufs daher das Erz zunächst gepulvert, dann mit Salzsäure und etwas Salpetersäure gekocht werden; nach dem Waschen mit Wasser behandelt man das Erz noch mit Ammoniak und unterwirft es zur Abtrennung der Kieselsäure einem Schlemmprocefs. Zur Reduction mufs sowohl das Erz als das Cyankalium trocken sein; auch dürfen die Schmelztiegel keine rauhen Wände besitzen, in welchen sich Zinnkügelchen festsetzen könnten. Nach dem Schmelzen in der Dauer von 15 Minuten und dem Abkühlen wird die alkalische Schlacke mit heifsem Wasser aufgelöst und der Zinnregulus herausgenommen.

L. Bell [4]) sprach über das *Verhältnifs der Fabrikation des Eisens zur Agricultur.*

R. M. Daelen [5]) beschrieb die gegenwärtige Arbeitsweise bei der *Erzeugung von Flufseisen.* Danach ist man bestrebt, den *Bessemerprocefs* mit der Arbeit im Martinofen in der Art zu vereinigen, dafs man das Roheisen zunächst zwei bis vier Minuten lang in der sauren Birne mit Luft behandelt, sodann im flüssigem Zustande in den Martinofen bringt, welcher vorher mit dem zu

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 494 (D. R.-P. 64 252). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 662. — [3]) Vgl. Hofmann, JB. f. 1890, 2464. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 819 (Ausz.). — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 80.

verschmelzenden Schrot, der nöthigen Menge Kalkstein und einer geringen Menge Erz beschickt worden ist. Dadurch kann die Menge des Roheisens bis 85 Proc. gesteigert und der Procefs wesentlich abgekürzt werden. Die sogenannte *Kleinbessemerei* in kleinen Birnen hat sich als zu kostspielig erwiesen.

A. Eckardt[1]) empfahl zum *Reinigen von Eisen*, durch das geschmolzene Metall dampfförmige Alkalimetalle zu leiten, wodurch das Eisen von Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium befreit werden kann. Vortheilhaft soll es sein, das geschmolzene Metall ebenfalls mit einem aus 30 Thln. kohlensaurem Natron, 13 Thln. Kohle und 5 Thln. Kreide bestehendem Gemisch zu überdecken oder in dasselbe aus Natron, Kali, Kohle und Theer gebrannte, mit Metallspänen beschwerte Steine einzuführen. Zur Durchführung des Verfahrens gab Er einen *Apparat* an.

Aus einem Bericht in Dingler's Journal über *Neuerungen im Eisenhüttenwesen*[2]) konnte Nachstehendes entnommen werden: Der Hörder Bergwerks- und Hüttenverein hat ein Patent[3]) genommen auf die *Abscheidung des Schwefels aus* schwefelhaltigem, flüssigem *Roheisen*. Wenn man danach Schwefeleisen mit Manganeisen zusammenschmilzt, oder flüssiges, schwefelhaltiges Eisen mit heifsflüssigem, manganhaltigem Eisen versetzt, so scheidet sich fast der gesammte Schwefel als Schwefelmangan in der Schlacke ab. Wird diese Schlacke sodann mit Erdbasen (Kalkstein) versetzt und einem reducirenden Schmelzen unterworfen, so wird wieder Manganeisen regenerirt. Das Verfahren eignet sich besonders für schwefelhaltiges Thomaseisen. — Massenez hielt einen Vortrag über das vorstehend beschriebene Verfahren der *Schwefelabscheidung aus schwefelhaltigem Roheisen*. — R. Mannesmann machte flüssige *Metalle* dadurch *homogen*, dafs Er wiederholt einen Theil des flüssigen Bades dem Gefäfse, in welchem sich dasselbe befand, entnahm und dann demselben wieder zuführte.

H. Höfer[4]) hat ein neues Verfahren zur *Herstellung von Stahl* in beliebiger Qualität direct aus dem vom Hochofen kommen-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 366 (D. R.-P. 62 801). — [2]) Dingl. pol. J. 283, 10, 29. — [3]) D. R.-P. 54 976. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 598 (D. R.-P. 62 879).

den Roheisen angegeben. Danach wird das dem Ofen entströmende Eisen über einen besonderen Treppenapparat geleitet und werden gleichzeitig den sich bildenden Cascaden Heiz- und Reductionsgase entgegengeleitet.

S. Kern[1]) beschrieb eingehend die *Fabrikation von Tiegelstahl* in Rufsland. — Derselbe[2]) berichtete auch über die *Chromgufsstahlfabrikation* in Rufsland.

L. Rürup[3]) hat Versuche betreffs der *Veränderungen der chemischen Zusammensetzung eines gleichen Stückes Stahl während der mechanischen Bearbeitung* desselben ausgeführt und ist bei zwei Stahlknüppeln von 35 qmm Querschnitt zu folgenden Resultaten gelangt:

I.

	C gesammt	C gebunden	Mn	P	Si
1. Probe vom Knüppel (Tiegelstahl)	0,73	0,73	0,203	0,030	0,149
	0,73	0,73	0,208	0,030	0,145
2. Probe nach dem Walzen	0,73	0,72	0,205	0,050	0,212
	0,73	0,72	0,205	0,050	0,212
3. Probe von dem beim Ziehen zerrissenen Draht	0,732	0,73	0,205	0,032	0,160
	0,729	0,73	0,210	0,035	0,162
4. Probe von dem ausgeglühten Draht	0,730	0,71	0,23	0,045	0,208
	0,730	0,70	0,23	0,050	0,205

II.

	C gesammt	C gebunden	Mn	P	Si
1. Probe vom Knüppel (Tiegelstahl)	0,805	0,80	0,250	0,030	0,200
	0,803	0,80	0,248	0,030	0,202
2. Probe nach dem Walzen . . .	0,800	0,78	0,258	0,044	0,240
	0,800	0,78	0,260	0,049	0,236
3. Probe von dem beim Ziehen zerrissenen Draht	0,802	0,80	0,255	0,036	0,200
	0,802	0,80	0,250	0,035	0,198
4. Probe von dem ausgeglühten Draht	0,800	0,77	0,265	0,040	0,235
	0,802	0,78	0,260	0,043	0,235

[1]) Chem. News 65, 133, 158, 170, 290. — [2]) Daselbst 66, 260. — [3]) Chem. Centr. 1892 a, 972.

P. Gladky[1]) besprach die Rolle des *Sauerstoffs im Schmiedeeisen* und hat durch Versuche gefunden, daſs dieselbe analog ist derjenigen des Schwefels, und daſs der Einfluſs beider Elemente sich summiren kann.

Das Verfahren zur *Reinigung des Eisens von Schwefel* mittelst Ferromangan von J. Massenez[2]) wurde auch an anderer Stelle[3]) mitgetheilt.

E. J. Ball und Wingham[4]) haben Versuche zur *Entfernung des Schwefels aus dem Roheisen mittelst Alkalien* ausgeführt und gefunden, daſs diese Trennung des ersteren mit einem Gemische von Cyankalium und andern Alkalien gelingt. Doch ist dieser Proceſs, auch wenn ein Theil des Cyankaliums durch andere Alkaliverbindungen ersetzt wird, zu theuer. Die Versuche, den Schwefel mittelst Hochofenschlacke oder Kalk resp. Soda zu entfernen, miſslangen. Besser gelingt die Trennung mit Aetznatron oder Natrium. Ein Roheisen mit 0,58 Proc. Schwefel enthielt nach dem Schmelzen mit Natriumcarbonat 0,14 Proc. und nach dem abermaligen Schmelzen mit Ferromangan nur noch 0,06 Proc. Schwefel.

E. H. Saniter[5]) empfahl zum *Reinigen des Eisens und Stahls von Schwefel*, das geschmolzene Metall mit einer Mischung von Chlorcalcium und Aetzkalk zu behandeln. — J. E. Stead[6]) besprach die Methoden zur *Reinigung des Eisens* vom Schwefel, wobei Er auf Grund von Versuchen zum Schlusse kam, daſs bei Saniter's Verfahren der Kalk das wirksame Mittel zur Entfernung des Schwefels sei, und daſs dem Chlorcalcium nur die Rolle des Contactvermittlers zukomme.

M. E. de Billy[7]) schrieb einen Aufsatz über die *Fabrikation des Guſseisens in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.*

Derselbe[8]) berichtete über *zwei directe Verfahren der Herdstahlfabrikation* in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

---

[1]) Monit. scientif. [4] 6b, 755. — [2]) Siehe diesen JB., S. 2660. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 25 (Ausz.). — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 751 (Ausz.); Chem. Centr. 1892b, 598. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 911 (Ausz.). — [6]) Daselbst (Ausz.). — [7]) Ann. min. [9] 1, 67. — [8]) Daselbst 2, 329.

Danach beruht ein Verfahren von Eames oder der *Carbon Iron Company* in der directen Reduction des Erzes mit Kohle auf der Sohle eines Reverberirofens, in welchem die Temperatur eines Puddelofens nicht überschritten wird; das reducirte Metall wird in Loupen vereinigt und im Squeezer oder im Walzwerk von der Schlacke befreit. Nach einem Verfahren von Adams wird die Reduction der Eisenmineralien bei etwa 800° vorgenommen, wobei man Eisenschwamm erhält, welcher auf der Herdsohle zu Stahl verschmolzen wird.

Im Journal of the Society of Chemical Industry [1]) wurde der Consularbericht der Vereinigten Staaten von Nordamerika über die *Fabrikation von Kobalt* mitgetheilt.

Garnier [2]) hat ein Verfahren zur Darstellung von *Nickel und Ferronickel* angegeben. Danach wird Rohnickel in einem mit basischer Ausfütterung versehenen Wassermantelofen unter Zuführung von heifser Windluft verschmolzen, wodurch sich Silicium und Arsen fast vollständig entfernen lassen. Für zu raffinirende Eisen- oder Kupfernickellegirungen besteht die Beschickung aus Coaks und einer Mischung aus 75 Proc. Basen (Kalk, Magnesia und Baryt) mit 25 Proc. Flufsspath oder Seesalz. Wird Nickelstahl verlangt, so braucht man diese Legirung nur der Beschickung des Tiegel-, Siemens- oder Bessemer-Stahlschmelzofens zuzusetzen. Reines Nickel läfst sich aus der Eisenlegirung durch energisch oxydirendes Schmelzen in einem Holzkohle-Raffinirofen oder auf offenem Herde erhalten. Geringe Mengen zurückgehaltenen Oxydes werden durch reducirende Zusätze, wie Mangan, Magnesium, Aluminium oder Zink, in Form von Nickellegirungen entfernt.

Nach Basse und Selve [3]) geschieht die *Trennung des Eisens, Kobalts und Zinks vom Nickel* am besten durch Elektrolyse. Die neutrale oder schwach saure Lösung der Salze wird zunächst mit so viel einer organischen Substanz (Weinsäure) versetzt, dafs Alkalien die Fällung der Metalloxyde nicht mehr vermögen. Bei der Elektrolyse dieser alkalischen Lösung scheiden sich Eisen,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 167. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 124 (Engl. Patent). — [3]) Daselbst, S. 519 (D. R.-P. 64 251).

Kobalt und Zink auf der Kathode ab, während das Nickel gelöst bleibt. Nach dem Abscheiden dieser Verunreinigungen kann das Nickel nach Zusatz von Ammoniumcarbonat niedergeschlagen werden.

Nach H. Herrenschmidt[1]) gelingt die *Trennung des Kobalts oder Nickels von Kupfer* auf folgendem Wege. Ein Theil der Kobalt-, Nickel- und Kupferleche (oder die Schwefelerze) werden nach dem Zerkleinern systematisch geröstet. Die durch Laugen des Röstgutes erhaltenen Flüssigkeiten enthalten die Sulfate oder Chloride der drei genannten Metalle; sie werden nun mit ungerösteten Lechen zusammengebracht, wodurch das Kupfer niedergeschlagen wird und Kobalt, Nickel oder Eisen aus dem Leche in Lösung gehen. Aus den entkupferten Flüssigkeiten fällt man am besten das Eisen durch Eintragen von Nickel- oder Kobaltoxyd, und trennt dann die in der Lösung verbleibenden Metalle in bekannter Weise.

D. Levat[2]) schrieb eine sehr interessante Abhandlung über die *Fortschritte in der Metallurgie des Nickels* und der verschiedenen Verwendungen dieses Metalles. Diese umfangreiche Arbeit gestattet keinen Auszug.

Siemens und Halske[3]) haben ein *Verfahren zur Gewinnung von Kupfer auf elektrolytischem Wege* angegeben[4]). Danach werden die Kupfererze mit Eisenoxydsulfatlösungen ausgelaugt und die Lösungen der Elektrolyse unterworfen, wobei unter Abscheidung von Kupfer die Regeneration des Eisenoxydsalzes am positiven Pole stattfindet: $x\,H_2SO_4 + 2\,CuS + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + S_2 + H_2SO_4$; $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$; $3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3$. Zu dem Verfahren wurden besondere Apparate angegeben.

Im Journal of the Society of Chemical Industry[5]) wurde der Siemens'sche *Procefs zur Gewinnung von Kupfer aus Erzen durch Elektrolyse*[6]) beschrieben.

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 318 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1892, 367 (D. R.-P. 62856). — [2]) Ann. min. [9] 1, 141. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 105. — [4]) Vgl. JB. f. 1888, 2647; f. 1890, 2624. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 534. — [6]) JB. f. 1888, 2467; f. 1890, 2624; siehe auch voranstehenden Auszug.

M. Weifs [1]) beschrieb die *Metallurgie des Kupfers in Rufsland.*

Nicholls und James [2]) verarbeiteten zum Zwecke der *Kupfergewinnung* die Kupfererze zunächst nach den gebräuchlichen Methoden, bis ein Schwarzkupfer mit 60 bis 80 Proc. Kupfer und so viel Eisen verschmolzen wurde, dafs letzteres zur Verschlackung der nicht flüchtigen Verunreinigungen hinreichte. Dieses Product wurde dann zerkleinert, abgeröstet und mit so viel ungeröstetem Materiale gemischt, dafs in der Mischung das Verhältnifs des Schwefels zum Sauerstoffe das gleiche war, wie im Schwefeldioxyd. Diese Mischung wurde dann im Raffinirofen mit einem geeigneten Flufsmittel verschmolzen, wobei alle flüchtigen Verbindungen mit dem Schwefeldioxyd entwichen. Nach dem Abziehen der Schlacke erfolgte dann das Polen, Ausfällen oder Abstechen in Formen.

J. C. Bull [3]) hat zur *Reinigung von Kupfer in der Birne* die Verwendung von Natronsalpeter vorgeschlagen, welcher bei der hohen Temperatur kräftig oxydirend auf die Beimengungen des Metalles einwirkt. Zur Durchführung dieses Verfahrens mit gröfseren Quantitäten hat Er einen besonderen *Apparat* angegeben.

W. Hampe [4]) hat den *Einflufs von Arsen, Antimon und Silicium auf die Dehnbarkeit, absolute Festigkeit und elektrische Leitungsfähigkeit des Kupfers* untersucht. In der Tabelle A. ist die procentische Zusammensetzung der verwendeten Legirungen, sowie in der Tabelle B. die gefundene absolute Festigkeit und elektrische Leitungsfähigkeit derselben angegeben.

A.

Legirung	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cu	99,7791	99,619	99,100	99,710	99,441	99,408	96,243
As	0,2161	0,351	0,808	—	—	—	—
Sb	0,0023	0,007	0,007	0,260	0,529	Spur	Spur
Fe	0,0032	0,015	0,012	0,017	0,015	0,045	0,253
Mn	—	0,006	0,022	—	—	—	—
Si	—	—	—	—	—	0,526	3,472

[1]) Ann. min. [9] 2, 285. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 82 (Engl. Patent). — [3]) Daselbst, S. 368 (D. R.-P. 62 458). — [4]) Chemikerzeit. 1892, 726.

B.

Bezeichnung	Spec. Gewicht uncorrigirt	Absolute Festigkeit pro 1 qmm Querschnitt; kg	Widerstand eines Drahtes von 1 qmm Querschnitt und 1 m Länge; in Ohm	Relative Leitfähigkeit	Gezogene feinste Drähte Durchm. in Millim.
Reines Kupfer .	8,9565	34,6	0,01567 bei 0°	100	0,0306
Legirung I . .	8,944	41,6	0,02567 „ 16,2°	61,05	0,0306
„ II . .	8,947	51,1	0,031239 „ 16,2°	50,15	0,0306
„ III . .	8,932	48,89	0,052294 „ 16,2°	29,96	0,0350
„ IV . .	8,948	52	0,02302 „ 21°	68,074	0,0306
„ V . .	8,946	54,87	0,027735 „ 21°	56,5	0,0306
„ VI . .	8,870	50	0,055746 „ 21°	28,11	0,0306
„ VII . .	8,471	95,3	0,23954 „ ?	6,5	0,0306

W. Hampe[1]) hat gefunden, dafs alle Handelsmarken von *elektrolytischem Kupfer* stets noch geringe Mengen von *Antimon* enthielten. Durch mehrere Versuche konnte Er feststellen, dafs in der That selbst vor dem vollständigen Ausfällen des Kupfers immer schon etwas davon bei der Elektrolyse von Antimon enthaltenden Kupferlösungen mit dem Kupfer abgeschieden wird, und dafs dies auch bei der im Laboratorium üblichen elektrolytischen Bestimmung des Kupfers (also in Gegenwart freier Salpetersäure) der Fall ist. Je weniger Antimon die Lösung im Vergleich zum Kupfer enthält, und je früher man die Elektrolyse unterbricht, um so geringer ist das Verhältnifs des mitgefällten Antimons zum Kupfer. Auch die Spannung und die Stromdichte sind von Einflufs.

Ein Bericht von A. Erbrich[2]) über *Neuerungen im Metallhüttenwesen* enthielt nur die Besprechung folgender Processe: Mac Arthur Forrest-Procefs zur Gewinnung von Gold[3]), W. Crooke's Amalgamationsverfahren[4]), Russell's verbesserter Thiosulfatprocefs[5]), das Entsilberungsverfahren von Werkblei von E. Honold[6]), das Werbleientsilberungsverfahren der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt[7]) und die Kupferhüttenprocesse von Hunt-Douglas[8]), Höpfner[9]), sowie Siemens und Halske[10]).

[1]) Chemikerzeit. 1892, 417. — [2]) Daselbst, S. 1859. — [3]) JB. f. 1890, 2650. — [4]) Nicht in den JB. übergegangen. — [5]) Schon im Jahre 1858 von Patera eingeführt. — [6]) JB. f. 1889, 2624. — [7]) JB. f. 1890, 2649. — [8]) Nicht in den JB. übergegangen. — [9]) JB. f. 1890, 2647. — [10]) JB. f. 1888, 2647.

B. Rösing [1]) versuchte die *Bleiverarbeitung in der Bessemerbirne* mit günstigem Erfolge.

G. Lunge und E. Schmid [2]) haben eingehende Untersuchungen über die *Einwirkung von reiner oder nitroser Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene Bleisorten* ausgeführt, wobei Sie zu folgenden Schlufsergebnissen gelangten: 1. Für weitaus die meisten Fälle ist in der Schwefelsäurefabrikation das reinste Weichblei das tauglichste Material zur Construction von Apparaten, in erster Linie für Kammern, Reservoire und Thürme, aber auch für Concentrationspfannen, wenn die Temperatur nie auf 200° oder darüber steigen kann. Das reinste Weichblei wird von verdünnter und concentrirter, von reiner und nitroser Säure weniger angegriffen als alle anderen Bleisorten, wenigstens bei Temperaturen bis 200°. 2. Ein Zusatz von ganz wenig *Antimon* (0,2 Proc.) ist nicht oder nicht erheblich schädlich; bei höherem Gehalt an diesem wird das Blei viel stärker als Weichblei angegriffen. Für der Erhitzung über gewöhnliche Temperatur ausgesetzte Apparate ist antimonhaltiges Blei durchaus zu verwerfen; es ist nur für den Fall direct zu empfehlen, wenn kalte Säure in hermetisch geschlossenen Behältern aufbewahrt werden soll. 3. Ein *Kupfer*gehalt von erheblich unter 0,1 Proc. hat wenig nützlichen oder schädlichen Einflufs auf die Haltbarkeit des Bleies gegen Schwefelsäure in der Kälte; oberhalb 200° wirkt jedoch ein Kupfergehalt ganz entschieden stark schützend auf die Abnutzung des Metalles ein. 4. Der Gehalt des Bleies an Sauerstoff ist stets sehr unbedeutend und steht in keiner Beziehung zu seiner Angreifbarkeit durch Schwefelsäure. 5. Die bei der längeren Berührung mit letzterer beobachtete Gasentwickelung steht nicht im mindesten Verhältnisse zu der wirklichen Abnutzung verschiedener Bleisorten; sie ist beim Weichblei am gröfsten, bei dem weit mehr angegriffenen Hartblei am geringsten. 6. Der Angriff der Schwefelsäure auf Blei steigt mit der Concentration langsam bis zu derjenigen von gewöhnlicher, englischer Schwefelsäure (etwa 96procentige Säure), dann aber

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 298 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 642, 663.

äufserst rapid. Schon eine Säure von etwa 99 Proc. (technisches Monohydrat) darf durchaus nicht in Bleigefäfsen behandelt werden, noch weniger rauchende Säuren. 7. Salpetersäure von 1,37 bis 1,42 Dichte greift das Blei in der Kälte nur wenig an, stärkere Säure etwas mehr, doch kaum mehr als 96procentige Schwefelsäure; Gemische von starker Schwefelsäure und starker Salpetersäure haben äufserst wenig Einwirkung auf Blei. 8. Nitrose Schwefelsäure greift im concentrirten Zustande alle Bleisorten und bei allen Temperaturen stärker als reine Schwefelsäure an. Bei verdünnterer Säure (1,72 bis 1,76) ist der Angriff in Folge der Bildung einer dichten Schicht von Bleisulfat etwas schwächer als bei reiner Säure. Bei erheblich verdünnter Säure ist der Angriff wieder stärker. Die nitrosen Säuren greifen bei 65 bis 70° das Blei am wenigsten an, wenn ihre Concentration zwischen 1,60 und 1,50 spec. Gewicht liegt.

Moscheles[1]) hat gefunden, dafs die *Oxydation von Bleilettern* durch Mikroorganismen hervorgerufen wird; Er vertrat die Ansicht, dafs auch die Corrosion von Bleiröhren für Wasserleitungen auf dieselben Ursachen zurückzuführen sei. Er empfahl demnach, die Bleilettern nach dem Verpacken durch Erhitzen auf 80° zu sterilisiren. — B. Kohlmann[2]) vertrat demgegenüber die Ansicht, die schwarze *Oxydation der Bleilettern* rühre von einem *Zink*gehalt des Metalles her, welcher sich mit dem Antimon zu einer chemischen Verbindung vereinige.

Ein Aufsatz von Foehr[3]) über *Neuerungen im Blei- und Silberhüttenwesen* enthielt aufser Bekanntem nur die Besprechung commercieller Verhältnisse, sowie die Beschreibung von Apparaten und Oefen.

J. und H. S. Pattinson[4]) empfahlen zur *Herstellung von Proben von silberreichem Blei*, die Bleiblöcke an verschiedenen Stellen mit einer Kreissäge einzuschneiden und die gesammelten Bleispäne zu Probestücken zusammenzuschmelzen. Hierbei mufs der Gewichtsverlust durch Verflüchtigung und auch die von der Säge herrührende Oelmenge berücksichtigt werden.

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1394. — [2]) Daselbst, S. 1560. — [3]) Daselbst, S. 1491. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 321.

Nach einem Patente der Deutschen Gold- und Silberscheide-anstalt vormals Rößler[1]) ist zur vollständigen *Entsilberung von Werkblei*[2]) die wiederholte Verwendung des Zinküberschusses auf mehrere Kessel nicht Bedingung, man kann auch jedem einzelnen Kessel die genügende Menge aluminiumhaltigen Zinks bei angemessener Temperatur zugeben, nur muſs dabei durch passende Behandlung auch das ganze Zink in dem Bleibade wirklich aufgelöst werden. Zu diesem Zwecke giebt man auf das geschmolzene, von Kupfer befreite Blei das aluminiumhaltige Zink und bewegt die Masse von unten auf. Für 0,1 bis 0,7 Proc. Silber nimmt man 1 bis 1,7 Proc. Zink und hält die Temperatur entsprechend dem Silbergehalte von 450 bis 550°.

Nach einer Mittheilung von G. Kroupa[3]) hat A. Keller über die *Verhüttung der Erze von Leadville* Angaben gemacht. Diese Erze sollen in letzter Zeit zinkreicher geworden sein und eine an Silber reiche Schlacke ergeben. Zur *Entsilberung* dieser *Bleischlacken* werden sie mit kiesigen Erzen und mit Kupfererzen verschmolzen, wobei man einen Kupferstein, in welchem 80 Proc. des Silbers der Schlacken enthalten sind, und eine Schlacke mit 0,0023 Proc. Silber nebst 33,3 Proc. Kieselsäure erhält. Das in Leadville eingeführte Verfahren ist dem Schlackenschmelzen des Freiberger Hüttenprocesses sehr ähnlich. Die in Freiberg bei der Erzarbeit abfallenden Schlacken enthalten 4 bis 5 Proc. Blei und 0,003 bis 0,004 Proc. Silber; dieselben werden mit Bleistein und Pyrit verschmolzen. Die hierbei gewonnene, absetzbare Schlacke enthält nur 1,5 bis 4 Proc. Blei und 0,001 Proc. Silber.

A. Gmehling[4]) beschrieb die *Tina-Amalgamation in Bolivia.*

Nach L. G. Dyes[5]) soll bei der *elektrolytischen Gewinnung von Silber* aus Erzen und Hüttenproducten eine Kupferchlorid-Halogensalzlösung (Lösung von Kupferchlorid in Chlorcalcium-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 654 (D. R.-P. 64416). — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2649. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 628. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 26. — [5]) Daselbst, S. 653 (D. R.-P. 64601).

oder Chlormagnesiumlauge) elektrolysirt werden, gemäfs: $2\,CuCl_2 + (Ag_2, Cu_2, Pb)S = Cu_2Cl_2 + (Ag_2, Cu_2, Pb)Cl_2 + S$ und $Fe_2Cl_6 + (Ag_2, Cu_2, Pb)S = 2\,FeCl_2 + (Ag_2, Cu_2, Pb)Cl_2 + S$. Der Eisengehalt der Lösung darf 30 g im Liter nicht überschreiten. Die Anode soll aus Kohle, Schwefeleisen oder selbst aus Eisen bestehen. Um eine übermäfsige Anreicherung an Eisenchlorür zu verhindern, wird Luft eingeblasen; oder man versetzt mit Alkalien, Erdalkalien oder deren Carbonaten. Aus bleihaltigen Lösungen wird das Bleichlorid durch Abkühlung, galvanische oder chemische Fällung abgeschieden.

H. Röfsler[1]) beschrieb die *elektrolytische Silberscheidung in St. Louis und Pittsburg.*

Nach W. D. Bohm[2]) behandelt man zur *Gewinnung von Gold* die Erze, welche mit der erforderlichen Menge eines Chlorides gemischt sind, in einer Chlorentwickelungsflüssigkeit unter Verwendung eines hierfür construirten *Apparates.*

C. Butters und J. E. Clennell[3]) besprachen die Vorgänge bei der *Goldextraction mittelst des Cyanprocesses*[4]). — Dieselben[5]) beschrieben auch die Durchführung dieses Cyanprocesses von der Robinson Gold Mining Company in Südafrika.

Cabell Whitehaed[6]) berichtete über die Anwendung von *Cadmium beim Probiren von Goldbarren.* Die Anwendung des Cadmiums ist danach zweckmäfsig, wenn man den Silbergehalt von Goldbarren bestimmen will. Man schmilzt dazu 0,5 g Gold mit 10 g Cyankalium, fügt dann 1 g Cadmium hinzu, schüttelt öfters während des Schmelzens und giefst die Masse auf Porcellan aus. Die Legirung wird mit Wasser gewaschen und, da sie sehr spröde ist, im Diamantmörser zu einem Pulver verrieben. Dieses Pulver wird nun mit 1004 mg reinem Silber vermischt, mit 10 ccm Salpetersäure von 32° Bé übergossen und erhitzt; nach dem Abkühlen ist mit Normal-, zum Schlusse mit $^1/_{10}$-Normalchlor-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 520. — [2]) Daselbst, S. 122 (Engl. Patent). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 913 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1889, 2624; f. 1890, 2650. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 916 (Ausz.). — [6]) Chem. Centr. 1892a, 182; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 82 (Ausz.); Monit. scientif. [4] 6b, 507 (Ausz.).

natriumlösung zu titriren. In einer Gegenprobe löst man nur 1004 mg Silber in gleicher Weise und titrirt; die Differenz beider Titrationen ergiebt die im Golde enthaltene Menge Silber. Die Gold-Cadmiumlegirung kann auch ohne Silberzusatz in Salpetersäure gelöst, sodann die Lösung mit Rhodankalium und Ferrisulfat als Indicator titrirt werden.

H. N. Warren[1]) gab eine Methode zur *Reinigung* (Wiedergewinnung) *von Gold*, *Silber und Platin* (aus Legirungen, wie Zahnplomben u. s. w.) an. Unreines Gold wird geschmolzen und mit der zweiundeinhalbfachen Menge Silber legirt; die Legirung sodann mit Salpetersäure behandelt, das abgeschiedene Gold gewaschen und granulirt, aus der Silberlösung das Silber durch Kupfer niedergeschlagen, sowie letzteres nach dem Entfernen des Silbers durch Eisen ausgeschieden. Platin-Silber-Legirungen werden längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, wobei der gröfsere Theil des Platins ungelöst bleibt, ein Theil (etwa 10 Proc.) jedoch mit dem Silber in Lösung geht. Aus dieser Lösung werden die Metalle nun durch Kupfer neuerdings ausgeschieden; jedoch läfst sich jetzt das Silber von dem Platin durch Salpetersäure vollständig trennen. Das gesammte Platin kann dann auf übliche Weise in Platinsalmiak übergeführt und aus diesem reines Platin erhalten werden.

E. Matthey[2]) hat Seine Untersuchungen über das *Schmelzen der Metalle der Platingruppe* fortgesetzt[3]). Das Hauptresultat der gegenwärtigen Versuche war, dafs beim Abkühlen einer geschmolzenen Legirung zweier Metalle sich zuerst eine solche abscheidet, welche reich ist an dem leichter schmelzbaren Bestandtheil derselben, wobei der schwerer schmelzbare in das Centrum getrieben wird. Die Gold-Platinlegirungen sind auf der Oberfläche reicher an Gold. Die Metalle der Platingruppe zeigen unter einander keine grofse Schmelzbarkeit; werden sie jedoch mit Gold legirt, so schmelzen sie viel leichter. Es wurden auch Gold-Palladium-, Gold-Aluminium-, Platin-Rhodium- und Silber-

---

[1]) Chem. News 66, 140. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 51, 447. — [3]) JB. f. 1890, 2655.

Kupferlegirungen in den Kreis der Versuche gezogen. Die *Gold-Aluminium*legirung $AuAl_2$ ist eine wahre chemische Verbindung; in derselben sind die Bestandtheile gleichmäfsig vertheilt.

W. C. Heräus[1]) ist es gelungen, sehr *reines Platin* und sehr *reines Iridium* herzustellen. Diese sehr reinen Metalle vereinigen sich zu Legirungen von grofser Widerstandskraft, welche zu chemischen Geräthen und zur Erzeugung von Draht sehr geeignet sind. Es lassen sich derart Legirungen mit bis 40 Proc. Iridium gewinnen.

G. Guillemin[2]) hat eine gröfsere Anzahl von *Legirungen der mikrographischen Analyse*[3]) unterworfen. Die polirten Oberflächen wurden mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, während gleichzeitig ein schwacher elektrischer Strom sie durchzog. Die entstandenen Aetzfiguren sind für die verschiedenen Legirungen verschieden, für jede einzelne derselben jedoch constant. Man kann demnach aus den Aetzfiguren leicht die Natur einer technischen Legirung erkennen. Aber auch die Art der Behandlung der Legirung wird durch die Aetzfiguren angegeben, indem aus denselben leicht zu erkennen ist, ob das Metall nur gegossen, gehämmert, gewalzt oder gezogen wurde.

F. Lynwood Garrisson[4]) beschrieb in einem längeren Aufsatze die Zusammensetzung und Eigenschaften der *neueren Legirungen*.

H. Bailey[5]) erhielt durch Zusammenschmelzen von Zinn mit einem Ueberschusse von Natrium in einem bedeckten Tiegel, sodann Erhitzen des Gemenges, bis kein Natrium in Dampfform mehr entwich, nach dem Abkühlen in einer indifferenten Atmosphäre unter einer Schlackenschicht schöne glänzende, broncefarbige Krystalle einer *Zinn-Natriumlegirung* Na_2Sn, welche schwerer als Wasser war und mit diesem gleichmäfsig Wasserstoff entwickelte. Zinn-Natriumlegirungen mit einem Ueberschusse von Natrium entwickeln mit Wasser so stürmisch Wasserstoff, dafs dieser sich entzündet.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 310 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. 115, 232. — [3]) JB. f. 1885, 2028. — [4]) Monit. scientif. [4] 6a, 43, 274. — [5]) Chem. News 65, 18.

W. P. Headden[1]) beschrieb *Zinn-Eisenlegirungen*, welche theils zufällig erhalten (aus Zinnknöpfen), theils beim Schmelzen von Mussivgold mit Anthracitstaub, Kalk und Flufsspath im Graphittiegel beobachtet wurden. Danach existirt eine Serie von folgenden Legirungen: $FeSn_2$, Fe_2Sn_2, Fe_3Sn_4, Fe_5Sn_6; $FeSn$, Fe_3Sn, Fe_4Sn und Fe_9Sn.

T. W. Hogg[2]) beschrieb *magnetische Legirungen*, welche durch Zusammenschmelzen von Ferromangan mit Aluminium erhalten worden waren. Eine solche aluminiumreiche Legirung desintegrirte nach mehrmonatlichem Aufbewahren vollständig. — G. Craig[3]) bemerkte zu obiger Publication von Hogg, dafs möglicher Weise bei der Desintegration die Oxydation eine Rolle spiele.

A. Wright[4]) hat eingehende Versuche über *Aluminiumlegirungen* gemacht. Gleichwie das Zink, mischt sich das Aluminium nicht mit Blei oder Wismuth; es gehen nur geringe Mengen des einen Metalles in das andere über. Ebensowenig mischt sich Aluminium in allen Verhältnissen mit Cadmium. Zinn, Silber, Zink und Antimon geben jedoch damit in jeder Art homogene Mischungen; läfst man dieselben aber langsam abkühlen, so trennen sich schwer schmelzbare Legirungen ab. Eingehender studirt wurden die Legirungen aus *Antimon* und Aluminium; die folgende Tabelle giebt Aufschlufs über die Zusammensetzung der jeweilig entstehenden schwer schmelzbaren und leicht schmelzbaren Legirungen:

Procente Aluminium in der ursprünglichen Mischung	Schwer schmelzbarer Rückstand		Abgegossene leicht schmelzbare Legirung	
	Aluminium	Antimon	Aluminium	Antimon
36	27,25	72,75	55,00	45,00
32	26,75	73,25	38,55	61,45
29	24,50	75,50	31,75	68,25
23,5	21,00	79,00	27,75	72,25
21	18,78	81,22	21,28	78,72
20	19,42	80,58	18,35	81,65
15	15,23	84,77	12,98	87,02
8	7,55	92,45	5,60	94,40

[1]) Sill. Am. J. [3] 44, 464. — [2]) Chem. News 66, 140. — [3]) Daselbst, S. 160. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 492.

Diejenigen Legirungen, welche weniger als 18,4 Proc. Aluminium enthielten, waren krystallinisch und spröde; jene, welche mehr davon enthielten, waren schwammig. Alle Legirungen nahmen an der Luft mehr oder weniger leicht Sauerstoff auf und zerfielen zu einem schwarzen Pulver; mit Wasser zusammengebracht entwickelten sie nicht Antimonwasserstoff, sondern Wasserstoff. Den höchsten Schmelzpunkt zeigte diejenige Legirung, welche dem Ausdrucke AlSb entsprach.

R. A. Hadfield[1]) schrieb über *Eisen-Chromlegirungen*. Er zog aus den bekannt gewordenen Versuchen den Schlufs, dafs das Chrom in diesen Legirungen in drei Zuständen existirt: 1. Als gelöstes Chrom, 2. als Bestandtheil des Eisens; Chrom und Kohlenstoff in Form von getrennten Kügelchen und 3. in demselben Zustande in Form einer festen Lösung.

C. B. Dudley[2]) hat eine Reihe von *Antifrictionsmetallen (Legirungen)* untersucht und folgende procentische Zusammensetzung derselben gefunden: *Camelia-Metall* (1), *Antifrictions-Metall* (2), *Weifses Metall* (3), *Metall zum Bedecken der Broncestücke* (4), *Antifrictions-Metall von Salgec* (5), *Graphit-Metall* (6), *Blei-Antimon* (7), *Kohlenbronce* (8), *Hornbronce* (9), *Delta-Metall* (10), *Magnolia-Metall* (11), *Amerikanisches Antifrictions-Metall* (12), *Tobinbronce* (13), *Grancybronce* (14), *Damascusbronce* (15), *Manganbronce* (16), *Ajax-Metall* (17), *Antifrictions-Metall* (18), *Harringtonbronce* (19), *Car-box-Metall* (20), *Hartblei* (21), *Phosphorbronce* (22), *Ex.-B.-Metall* (23) enthielten:

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Heusler[3]) hielt einen Vortrag über die *Manganbronce*, in welchem Er auf die Vortheile der Verwendung dieser (aus Kupfer und $^1/_4$ bis 30 Proc. Mangan bestehenden) Bronce gegenüber der gewöhnlichen Bronce (Kupfer-Zinn) aufmerksam machte, indem die Manganbroncen nicht nur höhere Festigkeit und Dehnung aufweisen, sondern auch für die mechanische Bearbeitung grofse Vortheile bieten. Die Manganbroncen verändern ihren Wider-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 910 (Ausz.). — [2]) Monit. scientif. [4] 6 b, 583 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 11, 441 (Ausz.). — [3]) Dingl. pol. J. 285, 113.

	Kupfer	Zinn	Blei	Zink	Antimon	Eisen	Phosphor
1	70,20	4,25	14,75	10,20	—	0,55	—
2	1,60	98,13	—	—	—	Spuren	—
3	—	—	87,92	—	12,08	—	—
4	—	Spuren	84,87	—	15,10	—	—
5	4,01	9,91	1,15	85,57	—	—	—
6	—	14,38	67,73	—	16,73	Nicht bestimmt	—
7	—	—	80,69	—	18,83	—	—
8	75,47	9,72	14,57	—	—	—	—
9	77,83	9,60	12,40	Spuren	—	Spuren	Spuren
10	92,39	2,37	5,10	—	—	0,07	—
11	—	—	83,55	Spuren	16,45	Spuren	—
12	—	—	78,44	0,90	19,60	0,65	—
13	59,00	2,16	0,31	38,40	—	0,11	—
14	75,80	9,20	15,06	—	—	—	—
15	76,41	10,60	12,52	—	—	—	—
16	90,52	9,58	—	—	—	—	—
17	81,24	10,98	7,27	—	—	—	0,37
18	—	—	88,32	—	11,93	—	—
19	55,73	0,97	—	42,67	—	0,68	—
20	—	—	84,33	Spuren	14,38	0,61	—
21	—	—	94,40	—	6,03	—	—
22	79,17	10,22	9,61	—	—	—	0,94
23	76,80	8,00	15,00	—	—	—	0,20

stand gegen den elektrischen Strom mit der Temperatur nur wenig. Eine solche noch mit Nickel legirte Manganbronce, *Manganin* genannt, besitzt eine Farbe wie Neusilber und läfst sich schmieden, walzen oder zu Draht ausziehen.

J. E. Bott[1]) erhielt *Ferrobronce* und andere *Eisenlegirungen* durch Einwirkung von schmelzendem Zink auf Schwefeleisen und Zusammenschmelzen der resultirenden Eisen-Zinklegirungen mit Kupfer; an Stelle des Schwefeleisens können auch Gemische desselben mit den Sulfiden anderer Metalle (Titan, Chrom, Mangan oder Wolfram) verwendet werden, wodurch dann titan-, chrom-, mangan- oder wolframhaltige Eisen-Zinklegirungen erhalten werden können.

A. H. Cowles[2]) hat eine billigere und bessere Legirung, die

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 693 (Engl. Patent). — [2]) Dingl. pol. J. 283, 187 (Ausz.).

Silberbronce, als Ersatz für Neusilber hergestellt, welche auch einen höheren elektrischen Widerstand besitzt. Die Bronce besteht aus 18,0 Thln. Mangan, 1,2 Thln. Aluminium, 5,0 Thln. Silicium, 13,0 Thln. Zink und 67,5 Thln. Kupfer.

H. Stockmeier[1]) schrieb einen Bericht über *Fortschritte der chemischen Metallbearbeitung* und verwandter Zweige. I. *Galvanostegie, Galvanoplastik und Metallfärbung:* Die Metallurgical Co. in London hat vorgeschlagen, dem Silberbade bei der *galvanischen Versilberung* 10 Proc. Zink in Form von Dikaliumzinkcyanür oder von 30 Proc. Cadmium als Dikaliumcadmiumcyanür zuzusetzen und die Anoden aus einer Legirung von 90 Thln. Silber und 10 Thln. Zink, beziehungsweise 70 Thln. Silber und 30 Thln. Cadmium, zu erzeugen. Der Metallüberzug besteht dann aus einer Legirung, die besonders gut haftet und widerstandsfähig ist. — Nach Pfanhauser ist in den gewöhnlich zur *Versilberung* benutzten Bädern zu viel Cyankalium vorhanden. Er benutzt mit Vortheil Bäder, welche aus 250 g Silber als Cyansilber, 270 bis 300 g Cyankalium (98 procentig) und 10 Liter Wasser oder aus 250 g Silber als Chlorsilber, 450 g Cyankalium und 10 Liter Wasser bestehen. Derselbe benutzte auch zur *galvanischen Vergoldung* Anoden aus Eisen. — Zur *Wiedergewinnung des Goldes aus verbrauchten galvanischen Goldbädern* empfahl Stockmeier die Verwendung von Zinkstaub. — R. Kayser fand, dafs das *Cyankalium des Handels* häufig Cyannatrium enthalte und dadurch zur Bildung des schwer löslichen Natriumaurocyanürs Veranlassung giebt. — Im „Polytechnischen Notizblatte“ wurde zur *Vernickelung* ein Bad aus 100 g Nickelvitriol, 250 g weinsauren Ammonium, 5 g Tannin und 20 Liter Wasser empfohlen. — Nach Mond sollen zur *Vernickelung* die metallischen oder metallisirten Gegenstände bei 150° einem Strome von Nickelkohlenoxyd[2]), vermengt mit einem indifferenten Gase, ausgesetzt oder in die Lösung von Nickelkohlenoxyd in Benzol oder Petroleum getaucht werden. — Der in den Handel gebrachte „*Vernickelungsäther*“ besteht nur aus einer sauren Lösung von Mercuronitrat. — Zur *galvanischen Ver-*

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1618. — [2]) JB. f. 1890, 2848.

messingung benutzte Pfanhauser ein Bad aus 10 Liter Wasser, 400 g Kaliumkupfercyanür, 400 g Kaliumzinkcyanür, 20 g Cyankalium, 20 g Chlorammonium und 100 g wasserfreiem Natriumcarbonat bei 2,5 bis 3 Volt Spannung. — Wahl gab Vorschriften zur Herstellung eines neuen *Platinbades*, welche auf der Verwendung von Platinhydroxyd unter Benutzung von Kohlenanoden beruhen. — Zum *Ueberziehen von Uhrwerkstheilen mit Palladium* empfahl Pilet die Anwendung eines Bades aus 2 Liter Wasser, 10 g Palladiumchlorid, 100 g Ammoniumphosphat, 500 g Natriumphosphat und 5 g Benzoësäure. — Joray benutzte zur gleichzeitigen *Galvanoplattirung* mehrerer kleiner Gegenstände bewegliche Trommeln. — Zur Vorbereitung für die *galvanische Ablagerung* nicht leitender Gegenstände empfahl Greif die Imprägnirung mit Reten, schwarzem Steinkohlen- oder Holztheerpech und eventuell Naphtalin bei 120°. — Nach R. Falk sollen die zur *galvanischen Ablagerung* mit einem leitenden Ueberzug zu versehenden Gegenstände zunächst mit Lösungen von Collodium, Leim, Albumin, mit Lacken oder ähnlichen Substanzen, welche Silbernitrat, Chlor- resp. Bromsilber gelöst oder suspendirt enthalten, und hierauf mit Reductionsmitteln, wie Eisenvitriol, Pyrogallussäure, Hydrochinon, Eikonogen [1]) oder Kupferoxydulammoniak behandelt werden. — Um versilberten Gegenständen eine *unechte Vergoldung* zu verleihen, empfahl J. Dittrich die Anwendung einer Lösung von essigsaurem Blei und unterschwefligsaurem Natrium. — Um *Zinndeckeln* (90 Thle. Zinn und 10 Thle. Blei) *ein alterthümliches Aussehen zu verleihen*, werden dieselben nach Stockmeier mit Antimontrichlorid behandelt. — Nach Löwenherz hängt die Erzeugung von bestimmten *Anlauffarben* von der Temperatur, der Zusammensetzung und der Härte des Metalles ab. — II. *Bronce-, Blattmetall- und Spiegelfabrikation*: Zur Herstellung einer säurefreien *„Broncetinctur“* oder *„flüssiger Bronce“* empfahl R. Kayser 100 g fein zerriebenes Dammarharz mit 30 g calcinirter Soda zu mischen und 2 bis 3 Stunden lang unter Umrühren im Schmelzflufs zu erhalten. Die erkaltete und

---

[1]) JB. f. 1889, 2877.

zerriebene Masse wird hierauf mit 0,9 Liter Benzin extrahirt; in der erhaltenen Flüssigkeit suspendirt man dann 300 bis 400 g Broncefarbe. — J. E. Stroschein gab eine im Principe dem Kayserschen Verfahren (oben) gleiche Herstellungsweise der *Broncetinctur* an; Stockmeier empfahl zum gleichen Zwecke das Ausschütteln einer Lösung von Dammarharz in Petroleumbenzin mit einer Aetznatronlösung vor dem Zufügen des Broncepulvers. — W. Städtler u. Co. erzeugten *Broncestifte in Bleistiftform*, indem Sie Broncepulver mit fein geschlemmtem Thon, Gummi nebst einem Fettstoff mischten und die Masse formten. — Eine *Aluminiumbroncefarbe* des Handels bestand aus Kupfer, Zink und etwas Aluminium. — Rosenthal erzeugte *Blattmetall* in verschiedenen, einfarbigen Anlauffarben. — Stockmeier hat Untersuchungen über den *Einflufs des Emballagepapiers auf* die darin eingewickelten *Blattmetalle* ausgeführt. Danach rühren die Verfärbungen der letzteren häufig von einem Schwefelgehalt des Emballagepapiers her. Der hier wirkende Schwefel kann vom Sulfitcelluloseprocefs oder von der Färbung des Papieres mit Ultramarin herstammen. Zur Prüfung eines Papieres auf seine Verwendung als Emballagepapier für Blattmetalle werden die Papierproben in Blattmetall und Blattsilber eingewickelt und zwischen Uhrgläsern während 20 bis 30 Stunden im Thermostaten auf 50° erwärmt. — Derselbe besprach die *Spiegelfabrikation* mit Quecksilber- und mit Silberbelegung, sowie ihre Aussichten auf Grund der Verordnungen einzelner deutscher Bundesstaaten. — A. B. Drautz stellte *Silberspiegel* mit bläulichem Farbenton her durch Verwendung einer Reductionslösung, welche ein Bleisalz enthält. Letztere wird folgendermafsen gewonnen: 4,5 g Seignettesalz und 2,64 g Milchzucker oder 2,5 g Candiszucker werden mit 63 g Wasser bis zur Lösung erwärmt, dann mit 0,075 g Silbersulfat und 0,020 g Bleisulfat (oder einer anderen Bleiverbindung) nebst 0,5 g Schwefelsäure (1 : 10) versetzt und 20 Minuten lang gekocht; die Lösung wird dann filtrirt und auf 0,15 Liter verdünnt. Weiter werden 0,9 g Seignettesalz, 1,1 g Silbernitrat und 62 g Wasser bis zur Ausscheidung des Silbers gekocht, filtrirt und auf 0,15 Liter verdünnt. Vor der Herstellung des Spiegels werden gleiche Theile der

beiden Lösungen gemischt und auf 1 Liter verdünnt, mit etwas Schwefelsäure versetzt, alsdann gleiche Volumina dieser Reducirflüssigkeit mit der in der üblichen Weise herstellbaren ammoniakalischen Silberlösung (5 g Silbernitrat in 1 Liter) gemischt und in bekannter Weise auf die Spiegelplatte gebracht.

K. Friedrich[1]) berichtete über einige *Metallbeizen*. Als *Schwarzbeize* ist die von Bollert verwendete weingeistige Kupfernitratlösung zu empfehlen, bei welcher die Entstehung der schädlichen Dämpfe von Untersalpetersäure vermieden wird. *Mattbeizen für Messing*: 1 Thl. Zink wird in 3 Thln. Salpetersäure gelöst; sodann fügt man noch 3 Thle. Säure hinzu; die Gegenstände werden einige Augenblicke in die siedende Flüssigkeit getaucht. Oder 20 Thle. Salpetersäure von 36° Bé. und 100 Thle. Schwefelsäure werden gemischt und 1 Thl. Kochsalz nebst 1 bis 15 Thln. Zinksulfat hinzugefügt; die Gegenstände werden in die kalte Beize gebracht und 5 bis 20 Minuten lang darin belassen. Zur Erzeugung eines *körnigen Matt* mischt man 1 Thl. Salzsäure mit 8 Thln. Wasser und setzt 8 Thle. Schwefelsäure hinzu; in das Gemisch legt man die Gegenstände 10 bis 12 Stunden lang ein und unterwirft sie dann dem Gelbbrennen. Zur Erzeugung einer matten Färbung auf den Kupferlegirungen läfst man die Gegenstände zuvor ebenfalls gelbbrennen. Zum Abtrocknen der Säuren sollen Sägespäne aus Ahornholz verwendet werden.

Metalloïde; Oxyde; Säuren; Salze.

F. Fanta[2]) hat einen *Apparat zur Fabrikation von Sauerstoff* nach dem Verfahren von Tessié du Motay[3]) angegeben. Bei der Herstellung des Sauerstoffs in demselben wird ein bedeutender Ueberschufs von Aetznatron in Verwendung genommen und das Zusammenschmelzen des Gemenges von Braunstein und Aetznatron verhindert.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 1005. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 312. — [3]) JB. f. 1867, 125.

J. H. Parkinson[1]) gab ein Verfahren zur *Gewinnung von Sauerstoff* an, welches darauf beruht, aus Permanganaten im luftverdünnten Raume einen Theil des Sauerstoffs auszutreiben und dem Reductionsproduct durch Einblasen von Luft unter Druck wieder Sauerstoff zuzuführen. Hierzu gab Er besonders construirte, complicirte *Apparate* an.

Medicus[2]) schrieb eine Abhandlung über die *chemische Zusammensetzung des Wassers in Beziehung zu den einzelnen Industriezweigen*, in welcher Er eine Zusammenstellung der bisher gesammelten Erfahrungen über die für die einzelnen Industrien erforderlichen Eigenschaften des Wassers gab.

J. B. Coppock[3]) hat während der Choleraepidemiezeit geschöpftes *Trinkwasser der Stadt Hamburg* untersucht. Dasselbe war trüb und von gelber Farbe, enthielt die gewöhnlichen Mikroorganismen, war aber nicht im Stande, bei einer Katze Choleraerscheinungen hervorzurufen. Das Wasser enthielt in Grains per Gallone: 81,25 Trockenrückstand, 33,04 Chlor, 0,0746 freies Ammoniak, 0,0205 Albuminoid-Ammoniak, 2,37 Sulfate, 1,95 Nitrate. In 15 Minuten wurden 0,065, in 4 Stunden 0,24 Grains Sauerstoff per Gallone verbraucht.

H. Leffmann[4]) berichtete über die *Reinigung des Wassers durch metallisches Eisen* nach einem Verfahren von Anderson, wie dasselbe in Antwerpen, Dortrecht, Paris, Nancy u. s. w. mit Erfolg ausgeübt wird. Bei diesem Verfahren giebt man in einen langsam rotirenden, vom Wasser mäfsig schnell durchflossenen Cylinder Eisenbohrspäne; der Cylinder ist mit Röhren versehen, durch welche man Luft einführen kann. Das Eisen wird durch deren Kohlensäure in Ferrocarbonat umgewandelt, welches theils gelöst wird, theils eine Trübung des Wassers verursacht. In Berührung mit Luft bildet sich dann Eisenoxydhydrat, das sich rasch abscheidet, die organischen Stoffe oxydirt und niederschlägt. Der flockige Absatz gestattet ein schnelles und vollständiges Filtriren durch ein einfaches Sandfilter. Die Vorzüge des Ver-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 346, 372 (D. R.-P. 62 538). — [2]) Chem. Centr. 1892a, 797. — [3]) Chem. News 66, 144. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 228.

fahrens sind: 1. Vermeidung des Gebrauches von Chemikalien; 2. die automatische und continuirliche Erneuerung der wirksamen Oberfläche des Eisens; 3. die Entfernung der Mikroorganismen bis zu einem Grade, dafs das Wasser als steril zu erachten ist, wie entsprechende Versuche von van Ermengem beweisen.

P. Siedler[1]) hat eine Verbesserung des Anderson'schen *Verfahrens zur Reinigung des Trinkwassers*[2]) vorgeschlagen. Um den kostspieligen Anderson'schen Apparat zu umgehen, schlug Er vor, dem Wasser direct *Ferrodicarbonat* (erzeugt in Mineralwasserapparaten) zuzusetzen. Vergleichende Versuche zeigten in der That einen verbessernden Einflufs dieses Zusatzes. — Er besprach auch die Bestimmungsmethoden der *organischen Substanzen* im *Wasser* durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat. Zu Fehlern geben hierbei Veranlassung die Chloride, Jodide und Bromide, welche vorher durch Silbernitrat zu entfernen sind; sodann die salpetrige Säure, die zuerst in saurer Lösung in der Kälte mit Kaliumpermanganat titrirt werden mufs; ferner der Schwefelwasserstoff, welcher durch Stehenlassen des Wassers entfernt werden kann; endlich aber und ganz besonders die Eisensalze der organischen Säuren der Ackererde, des Moores, der Humussäuren, Quellsäuren u. s. w.

E. v. Esmarch[3]) hat mehrere aus *Sandstein gefertigte Wasserfilter* untersucht, wobei Er fand, dafs die Leistung derselben vom hygienischen Standpunkte aus als eine ungenügende bezeichnet werden mufs. Farbstoffbildende Bacterien gehen allmählich durch solche Filter; nur gröbere Trübungen werden entfernt.

A. R. Leeds[4]) besprach in einem Aufsatze die *Filtration des Wassers durch Sand*, unter specieller Berücksichtigung der Wässer des Genesee River und des Helmlock Lake; Er empfahl diese Wasserreinigung wärmstens.

C. Fränkel[5]) schrieb eine Abhandlung über die *Frage der Wasserversorgung*, in welcher Er die Reinigung des Oberflächen-

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 823. — [2]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 97. — [4]) Chem. News 65, 6. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 1082.

wassers durch Sandfilter als „das unter den bestehenden Verhältnissen brauchbarste und vollkommenste Verfahren, gröfsere Mengen von Wasser zu reinigen“, bezeichnete, im Uebrigen sich jedoch entschieden für das Grundwasser aussprach: „Jeder Schritt auf dem Wege der Emancipation von dem nach so vielen Richtungen hin mangelhaften Oberflächenwasser ist als ein hygienischer Gewinn ersten Ranges anzusehen.“

O. C. S. Carter[1]) schrieb einen Aufsatz über *die artesischen Brunnen und die Wasserversorgung von Philadelphia.*

L. Duparc[2]) hat Untersuchungen über die Natur der *Wässer und der Bodenabsätze des Sees von Annecy* ausgeführt. Das Wasser dieses Sees, sowie jenes des *Lémansees* enthielten:

	See von	
	Annecy	Léman
Fixer Rückstand	0,1511	0,1775
Total-Kohlensäure	0,1475	Nicht bestimmt
Freie Kohlensäure	0,0851	Nicht bestimmt
Kieselsäure und Silicate	0,0039	0,0048
Kalk	0,0693	0,0641
Magnesia	0,0073	0,0106
Schwefelsäure	Spuren	0,0383
Kali	Spuren	0,0018
Natron	Spuren	0,0027
Chlor	0,0010	0,0012
Eisenoxyd und Thonerde	Spuren	0,0005

Er bestimmte auch die Mengen der durch die Wildbäche, Quellen und Regen dem See zugeführten festen Bestandtheile und hat ferner 39 Proben der Bodenabsätze des grofsen und des kleinen Sees untersucht.

L. Duparc und A. Delebecque[3]) haben die *Wässer und Bodenabsätze der Seen von Aiguebelette, Paladru, Nantua und Sylans* untersucht. Die Wässer enthielten per Liter:

---

[1]) Proc. of the Franklin Institute, J. F. I, Januar 1893. — [2]) Compt. rend. 114, 248. — [3]) Daselbst, S. 984.

	See von			
	Aiguebelette	Paladru	Nantua	Sylans
Trockenrückstand . . .	0,1549 g	0,1682 g	0,1810 g	0,1750 g
Kieselsäure	0,0055 „	0,0042 „	0,0032 „	0,0015 „
Kalk	0,0708 „	0,0845 „	0,0875 „	0,1710 „
Magnesia	0,0061 „	0,0020 „	0,0071 „	0,0052 „
Schwefelsäure	Spuren	—	0,0042 „	0,0021 „
Chlor	Spuren	Spuren	0,0001 „	Spuren
Natron	—	Spuren	—	—

F. Gibson[1]) besprach in einem Artikel die *Zusammensetzung des Seewassers* und machte auf die Schwierigkeiten aufmerksam, welche sich einer richtigen Analyse desselben entgegenstellen.

S. S. Zaleski[2]) hat das *Wasser und den Schlamm des Sees Ingol*, im Atschinsk'schen Bezirk des Gouvernements Jenissejsk (350 Werst von der Stadt Tomsk entfernt), welche zu Heilzwecken dienen, untersucht. Im Schlamme fanden sich unzählbare Mengen von Diatomeen, welche auch auf den Wasserpflanzen des Sees vorkommen. Der *Schlamm* enthielt in Procenten:

	H_2O	$CaSO_4$	NH_4Cl	$Fe_3(PO_4)_2$	$KHCO_3$
Frischer	44,8760	0,3743	0,0098	0,0338	0,1075
Getrockneter (125°) .	—	0,6790	0,0180	0,0613	0,1950
	$NaHCO_3$	NH_4HCO_3	$CaH_2(CO_3)_2$	$CaCO_3$	$MgCO_3$
Frischer	0,1324	0,0088	7,9310	38,8262	1,7930
Getrockneter (125°) .	0,2403	0,0155	14,3881	70,4345	3,2529
	$FeCO_3$	FeS	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3
Frischer	0,0275	0,1096	0,0083	0,0988	1,8964
Getrockneter (125°) .	0,0498	0,1989	0,0150	0,1793	3,4401

	SiO_2	Organ. Subst.	Gebundenes Wasser
Frischer	1,5804	1,6830	0,5032
Getrockneter (125°) .	2,8671	3,0523	0,9129

Das *Wasser* enthielt in 1000 Thln.:

$CaSO_4$	KCl	$NaCl$	$NaHCO_3$	$MgH_2(CO_3)_2$	$CaH_2(CO_3)_2$
0,0918	0,0431	0,0111	0,1777	1,0604	1,0792
$FeH_2(CO_3)_2$	Al_2O_3	SiO_2	CO_2 (freie)	P_2O_5	Organ. Subst.
0,0078	0,0018	0,0911	0,5872	Spur	Spur

Feste Bestandth. bei 180°	Spec. Gewicht
1,6957	1,0001211

[1]) Chem. News 66, 204. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 594.

F. Parmentier[1]) hat gefunden, dafs die Ursache der *Veränderungen der Mineralwässer in Flaschen* (Absatzbildung) wesentlich durch die unrichtige Art der Einfüllung in Luft enthaltende Flaschen bedingt seien. Füllt man Flaschen direct an der Quelle mit dem Mineralwasser, verdrängt dieses dann durch reine Kohlensäure, füllt danach die Flaschen nochmals mit dem direct der Quelle entströmenden Mineralwasser und sorgt endlich für eine gute Verkorkung, so halten sich die Mineralwässer in den Flaschen unverändert und es bildet sich keinerlei Absatz in denselben.

J. Biel[2]) untersuchte die im Sommer 1891 in St. Petersburg verkauften, aus 11 Fabriken stammenden Sorten *Selterswasser*. Pro Liter wurden darin gefunden: 0,0315138 bis 0,1103260 Kaliumsulfat, 0,0261568 bis 0,0415150 Chlorkalium, 1,1187500 bis 2,7864640 Chlornatrium, 0,0975210 bis 0,8664100 Natriumcarbonat, 0,0239280 bis 0,2950000 Calciumcarbonat, 0,0123268 bis 0,2648590 Magnesiumcarbonat, 0,0028000 bis 0,0260500 Kieselsäure, 1,463740 bis 3,9341900 feste Stoffe, 1,4652 bis 3,940 Rückstand bei 180°, 3,7103 bis 6,8767 Kohlensäure. Der Permanganatverbrauch schwankte von 6,38 bis 66,7 mg pro Liter.

A. Jolles[3]) untersuchte das *Wasser* der *Kärntner Römerquelle in Prevali* bei Gutenstein in Kärnten. 10000 g des Wassers enthielten:

Chlornatrium	0,543 g	Ferrodicarbonat	0,008 g
Chlorkalium	0,314 „	Thonerde	0,064 „
Chlormagnesium	0,105 „	Kieselsäure	0,118 „
Chlorcalcium	0,138 „	Organische Substanzen	0,012 „
Calciumsulfat	0,041 „	Freie Kohlensäure	28,897 „
Natriumdicarbonat	14,214 „	Mangan und Phosphorsäure	deutliche Spuren.
Magnesiumdicarbonat	3,874 „		

R. Fresenius[4]) theilte die *Analysen des Julianenbrunnens* (I) *und des Georgenbrunnens im fürstlichen Bade Eilsen* (II) mit. In 1000 g Wasser waren enthalten:

---

[1]) Compt. rend. 114, 1363. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1892, 772, 786, 802, 818. — [3]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 373. — [4]) J. pr. Chem. [2] 45, 287.

	I	II
Schwefelsaurer Kalk	2,093951	1,948343
Schwefelsaurer Strontian	0,019430	0,026041
Schwefelsaure Magnesia	0,178739	0,246104
Schwefelsaures Natron	0,020005	0,123453
Schwefelsaures Kali	0,009416	0,011669
Chlornatrium	0,190872	0,106852
Chlorlithium	0,000662	0,001290
Chlorammonium	0,001438	0,002207
Jodnatrium	0,000005	0,000005
Bromnatrium	0,000584	0,000493
Magnesiumdicarbonat	0,476858	0,416285
Ferrodicarbonat	0,001316	0,000684
Manganodicarbonat	0,000058	0,000061
Borsaurer Kalk	0,001024	0,002669
Kieselsaurer Kalk	0,046301	0,052376
Phosphorsaure Thonerde	0,000155	0,000060
Thonerde	0,000126	0,000136
Kohlensäure, völlig freie	0,104164	0,029237
Schwefelwasserstoff	0,049747	0,046749
Leichter Kohlenwasserstoff	0,002145	0,000198
Stickgas	0,027318	0,021298

C. Rüger[1]) hat das *Wasser der Kaiser-Friedrich-Quelle in Offenbach* untersucht und in einem Liter in Grammen gefunden:

Natriumdicarbonat	2,701356	Chlornatrium	1,211887
Lithiumdicarbonat	0,021938	Bromnatrium	0,001341
Ammoniumdicarbonat	0,006414	Jodnatrium	0,000157
Calciumdicarbonat	0,015034	Natriumphosphat	0,000247
Magnesiumdicarbonat	0,019794	Natriumnitrat	0,015302
Ferrodicarbonat	0,000837	Kieselsäure	0,022919
Natriumsulfat	0,529395	Freie Kohlensäure	0,110000
Kaliumsulfat	0,034565		

C. Ochsenius[2]) schrieb einen Aufsatz über die *Bormio-Thermen und eine Art von Dolomitbildung*, in welchem Er der Ansicht Ausdruck gab, dafs Mutterlaugensalzlösungen es waren, welche die Ortlerkalke dolomitisirten und dabei den Gyps erzeugen mufsten, der jetzt noch die vergleichsweise spärlichen Reste der früher zur Wirkung gelangten salinischen Substanzen in theilweise veränderter Form entlässt.

P. Mason[3]) hat das *Wasser der Mineralquelle beim Round Lake, N. Y.*, 15 Meilen südlich von Saratoga, untersucht.

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1124. — [2]) Daselbst, S. 183. — [3]) Chem. News **66**, 320.

Das Wasser wurde schon von C. F. Chandler untersucht, als die Quelle 800 Fuſs tief lag. Nunmehr ist die Quelle jedoch in 1400 Fuſs Tiefe erbohrt und das ausgepumpte Wasser zeigt eine ganz andere Zusammensetzung, als C. F. Chandler fand. Das Wasser enthielt jetzt in Grains per U. S. Gallone:

Na_2SO_4	$NaCl$	$NaHCO_3$	$Na_2S_2O_3$	$NaSH$	K_2SO_4
0,8584	15,7588	86,0079	0,0119	0,2345	Spuren

SiO_2	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	$LiHCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$
0,3922	0,0619	1,1313	1,0966	0,9136

Die der Quelle entströmenden Gase bestanden in Volumprocenten aus 0,1 Schwefelwasserstoff, 0,8 Sauerstoff, 0,3 Kohlenoxyd, 3,7 Stickstoff und 95,1 Methan.

P. Spica[1]) untersuchte das *Mineralwasser von Burge Malo* in der Provinz Vicenza und fand in demselben pro Liter:

Kieselsäure	0,021800 g	Calciumdicarbonat	0,074125 g
Titansäure	0,001030 „	Baryumsulfat	Spuren
Vanadinsäure	Spuren	Manganodicarbonat	0,002921 „
Chlorkalium	0,000451 „	Ferrodicarbonat	0,017755 „
Kaliumsulfat	0,000513 „	Aluminiumphosphat	0,001999 „
Chlornatrium	0,000358 „	Organische Substanz	0,001440 „
Natriumphosphat	0,002187 „	Freie Kohlensäure	0,146000 „
Natriumarsenit	0,000122 „	Schwefelwasserstoff	0,002380 „
Natriumdicarbonat	0,029724 „	Stickstoff	0,021540 „
Magnesiumdicarbonat	0,041383 „	Sauerstoff	0,000529 „

A. Agrestini[2]) untersuchte den *Schlamm des Gallusthales* (auf der Straſse von Pesaro nach Urbino) und das aus demselben abflieſsende *Schwefelwasser*. Letzteres enthielt pro Kilogramm:

Calciumcarbonat	0,397768 g	Kieselsäure, freie	0,043656 g
Magnesiumcarbonat	0,005822 „	Organ. Substanz (als Oxalsäure)	0,107100 „
Natriumcarbonat	0,018499 „	Halbgebundene Kohlensäure	0,187660 „
Ammoniumcarbonat	0,002972 „	Freie Kohlensäure	0,132230 „
Ferrocarbonat	0,001267 „	Halbgebundener Schwefelwasserstoff	0,001453 „
Calciumsulfat	1,555840 „	Freier Schwefelwasserstoff	0,062384 „
Magnesiumsulfat	0,450144 „	Sauerstoff	0,000851 „
Natriumsulfat	0,033022 „	Stickstoff	0,020799 „
Natriumsilicat	0,001228 „	Mangan und Arsen	Spuren.
Aluminiumphosphat	0,000463 „		
Chlorkalium	0,028110 „		
Chlornatrium	0,154245 „		
Schwefelnatrium	0,003334 „		

[1]) Gazz. chim. ital. 22a, 354. — [2]) Daselbst 22b, 287.

J. W. Biggart[1]) hat das „*Hunyadi János*"-*Mineralwasser* untersucht und in 1000 Thln. desselben 0,41 Thle. Calciumsulfat, 16,05 Thle. Magnesiumsulfat, 25,00 Thle. Natriumsulfat, 1,20 Thle. Chlormagnesium und 0,12 Thle. Kieselsäure gefunden.

W. F. Hillebrand[2]) untersuchte zwei *zinkhaltige Quellwässer vom Missouri*. In einer Million Theilen dieser Wässer waren enthalten:

	Oestliche Quelle	Westliche Quelle
Bleisulfat	Spuren	—
Kupfersulfat	0,5	—
Cadmiumsulfat	0,9	?
Zinksulfat	297,7	327,0
Ferrosulfat	1,6	1,6
Manganosulfat	6,3	6,6
Aluminiumsulfat	2,5	3,2
Calciumsulfat	109,9	85,8
Magnesiumsulfat	19,0	21,0
Kaliumsulfat	5,6	5,6
Natriumsulfat	5,9	6,8
Chlornatrium	4,3	4,3
Calciumcarbonat	72,0	94,7
Kieselsäure	13,7	15,7

F. Parmentier[3]) besprach das Vorkommen der *Thonerde in Mineralwässern*; Er hat in folgenden Mineralwässern den Thonerdegehalt pro Liter bestimmt:

	Quelle	Thonerde
Vichy Saint-Yorre (Allier)	Frobert	0,008
	Saint-Louis No. 1	0,007
	Précieuse	0,006
	Jeanne d'Arc	0,004
	Sévigné	0,003
Vichy (Allier)	Dubois	0,015
	Vincent	0,010
Hauterive (Allier)	Bayard	0,006
	Amélie d'Hauterive	0,001
Pougues-les-Eaux (Nièvre)	Grande Source	0,014
	Jeanne d'Arc	0,006
	Saint-Léon	0,002
Chatelguyon (Puy-de-Dôme)	Yvonne	0,009

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 336. — [2]) Sill. Am. J. [3] **43**, 418. — [3]) Compt. rend. **115**, 125.

J. Ch. Efsner[1]) untersuchte das *Wasser der eisensulfathaltigen Quelle von Roufaque* und fand in demselben pro Liter:

H_2SO_4	CaO	MgO	Cl	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
0,6540	0,1400	0,0598	0,0174	0,0240	0,1487	0,0385.

J. Riban[2]) hat die *Veränderungen eisenhaltiger Mineralwässer beim Aufbewahren* untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Mengen des Eisens als Eisenoxyd und als Eisenoxydul (in Grammen) in der (vom Absatz getrennten) Lösung, verglichen mit dem Eisengehalt der Wässer an der Quelle, angegeben:

	Aufbewahrtes Mineralwasser Eisen		Mineralwasser an der Quelle
	als Oxydul	Gesammt-Eisen	Gesammt-Eisen
Auteuil (Source Quicherat)	0,0007	0,0022	0,0809
Boussang	0,0000	0,0007	{ 0,0082 0,0041
Forges (Source Royal)	0,0000	0,0007	0,0521
„ (Source Reinette)	0,0002	0,0010	0,0171
Lamalon (Source Bourges)	0,0002	0,0059	0,0050
Orezza (Source Sorgenta sottana) .	0,0000	0,0011	0,0618
„ „ „ „ .	0,0000	0,0004	0,0618
Pougues (Source Saint-Leger) . .	0,0004	0,0015	{ 0,0072 0,0021
Soultzbach (Elsafs)	0,0000	0,0000	0,0112
Spa (Source Pouhon)	0,0255	0,0260	0,0448
Vals (Source Rigolette)	0,0002	0,0015	?
„ (Source Dominique)	0,0002	0,0013	?
Vichy (Source Lardy)	0,0004	0,0011	0,0073.

Die vorherige Vertreibung der Luft aus den Flaschen mittelst Kohlensäure ist nach Seiner Ansicht nicht empfehlenswerth, da hierdurch die Natur des Mineralwassers verändert wird.

F. Parmentier[3]) schrieb eine Entgegnung der Ansichten von J. Riban (oben), in welcher Er auch die Untersuchungsmethode einer Kritik unterzog. Hieran schlofs sich eine Discussion[4]), an welcher sich auch H. Le Chatelier[5]) betheiligte.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 480. — [2]) Compt. rend. 114, 1483; Chem. News 66, 52. — [3]) Compt. rend. 115, 53. — [4]) Daselbst, S. 185, 288. — [5]) Daselbst, S. 124.

E. Boſshard[1]) hat die beiden *Sauerquellen des Curortes St. Moritz im Engadin* untersucht. 10000 g *Wasser* davon enthielten:

	Alte Quelle	Paracelsusquelle		Alte Quelle	Paracelsusquelle
Cl	0,26133	0,27993	$(NH_4)_2O$	0,00984	0,00918
Br	0,00328	1,00115	Cs_2O	Spur	Spur
J	0,00009	0,00003	Li_2O	0,00315	0,00328
F	0,00239	0,01691	CaO	4,34341	4,91770
SO_3	1,62112	1,90513	SrO	0,00043	0,00051
CO_2	36,89780	38,12601	BaO	Spur	Spur
N_2O_5	0,00131	0,00235	MgO	0,62931	0,64151
SiO_2	0.37150	0,59132	FeO	0,15211	0,18103
B_2O_3	0,01627	0,02335	$Fe(OH)_3$ suspendirt	—	0,05016
P_2O_5	0,00132	0,00133	MnO	0,02210	0,02471
K_2O	0,08013	0,08634	Al_2O_3	0,00057	0,00040
Na_2O	2,61920	2,91672	Organ. Substanz	Spur	Spur
Spec. Gewicht	1,00218	1,00236			

Die Temperatur beider Quellen ist 5,4°. 1000 ccm ihrer *Gase* enthielten:

	Alte Quelle	Paracelsusquelle
Kohlensäure	971,2 ccm	963,4 ccm
Sauerstoff	1,6 „	3,5 „
Stickstoff	27,2 „	33,1 „

G. Lattermann[2]) berichtete über die *Lautenthaler Soolquelle und ihre Absätze.* Die von der Grube „Güte des Herrn" zu Lautenthal abfliefsende Soolquelle ergiebt durchschnittlich 40 Liter *Wasser* in der Minute von der Zusammensetzung:

$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	NaCl	KCl
0,314	0,854	10,509	3,219	67,555	0,359

Treten zu diesem Wasser schwefelsäurereiche Grubenwässer, so entstehen mehr oder minder beträchtliche Niederschläge von Barytschlamm, barytischen Stalaktiten, denen Strontiumsulfat (bis zu 7 Proc.) beigemengt ist.

J. C. Bell[3]) untersuchte den *Schnee aus der Umgebung chemischer Fabriken* und von anderen Orten; Er fand in dem-

[1]) Chem. Centr. 1892b, 1039. — [2]) Daselbst 1892a, 649. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 320.

selben nie freie Säure. Die Analysen zeigen, daſs die Luft in der Nachbarschaft chemischer Fabriken reiner ist als in den Straſsen von Manchester.

C. Kellner[1]) lieſs sich die *Darstellung von Chlor und Wasserstoff durch Elektrolyse von Salzsäure* in einem besonderen *Apparat* patentiren.

F. M. Lyte[2]) nahm ein Patent auf die *Gewinnung von Chlor durch Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid.* Hierbei wurden abfallende Chloride oder Salzsäure zunächst auf Bleichlorid verarbeitet.

W. Donald[3]) hat Verbesserungen Seines Verfahrens der *Darstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff*[4]) angegeben, um den Proceſs ökonomischer zu gestalten. Danach wird mit zwei gleich starken Strömen Chlorwasserstoffgas gearbeitet. Der eine gelangt in den Zersetzer, welcher mit Salpeter- und Schwefelsäure gefüllt ist; der zweite Gasstrom geht mit den aus dem Zersetzer entweichenden Gasen in den Absorptionskessel, woselbst das Chlorwasserstoffgas sich nach der Gleichung: $2HCl + N_2O_4 + Cl_2 = 2HNO_2 + 2Cl_2$ umsetzt. Von den Producten bleibt die salpetrige Säure im Absorptionskessel, während das Chlor entweicht.

Schlösing[5]) empfahl folgende Verbesserungen bei Seinem Verfahren der *Fabrikation von Chlor und Salzsäure aus Chlormagnesium*[6]): Eine concentrirte, dickflüssige Chlormagnesiumlösung wird in drei eigens construirten, geheizten Cylindern allmählich fortbewegt, wodurch ein wasserfreies, 15 Proc. Magnesia enthaltendes Magnesiumchlorid gewonnen wird. Dasselbe wird in horizontalen Retorten in einer Schicht von 20 cm ausgebreitet und auf dunkle Rothgluth erhitzt, wodurch Chlor entweicht. Soll Salzsäure erhalten werden, so behandelt man die körnige Masse während des Erhitzens mit Wasserdampf.

In den Chemical News[7]) wurde Greenwood's Proceſs zur

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 239 (Engl. Patent). — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1158 (Engl. Patent 4068). — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 52 (D. R.-P. 57122). — [4]) JB. f. 1888, 2673. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 536 (Französ. Patent 214402); Zeitschr. angew. Chem. 1892, 497. — [6]) JB. f. 1888, 2674. — [7]) Chem. News 65, 34.

directen *Herstellung von Chlor und Natron* beschrieben. Der Procefs beruht auf der elektrolytischen Zerlegung einer Kochsalzlösung in einem hierfür construirten Apparate, in welchem Anoden aus Retortencoaks und Kathoden aus Eisen verwendet werden.

J. Pedder[1]) hat ein Verfahren zum *Zersetzen von Chloriden und Sulfiden* angegeben. Danach zersetzt man *Steinsalz* in einem Weldon'schen Chlorapparate mit Schwefelsäure, der ein Drittel ihres Gewichtes Salzsäure zugefügt wird, unter Einleiten von Wasserdampf. Die Flüssigkeit wird dann zur Krystallisation in Behälter abgelassen und die Mutterlauge mit Schwefelsäure zu neuer Zersetzung benutzt. Um die Reste der Salzsäure zu vertreiben, werden die Krystalle erhitzt und die entweichenden Dämpfe im Condensator aufgefangen. In Sulfatöfen kann man ebenso arbeiten, nur mufs die Temperatur niedriger gehalten werden als gewöhnlich, damit sich kein Disulfat bilde. Bei der Zersetzung von Sulfiden wird so viel des Schwefelmetalles gewählt, dafs der Schwefel genügt, um die Schwefelsäure des Säuregemisches zu zersetzen. Zur Unterstützung dieser Zersetzung wird noch Luft eingeleitet. Die abziehenden Gase werden zur Herstellung von *Soda* nach dem Hargreave-Procefs[2]) benutzt.

W. R. Potter[3]) schrieb einen Aufsatz über neuere *Theorien betreffend den Procefs der Schwefelsäurebildung.*

Aus einem Berichte in Dingler's Journal über *Schwefelsäurefabrikation*[4]) konnte Nachstehendes entnommen werden: Die Arbeit von A. Retter[5]) über den Verlauf der *Schwefelsäurebildung in den Bleikammern* wurde wiedergegeben. — Schertel theilte die *Temperaturen und die Productionsfähigkeit verschiedener Kammersysteme* mehrerer Fabriken mit und wies darauf hin, dafs bei der Temperaturvertheilung in der Kammer noch unbekannte Factoren eine Rolle spielen. — R. Hasenclever berichtete über die *Vorgänge in den Kammersystemen* und über die *Concentration der Säure.* Danach finden Coaks im Glowerthurme nie, im Gay-Lussacthurme nur selten Verwendung; ersterer Thurm wird meist

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 553 (Engl. Patent). — [2]) JB. f. 1889, 2646. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 1025. — [4]) Dingl. pol. J. 286, 88. — [5]) JB. f. 1891, 2627.

mit Steinen, letzterer mit Poterie gefüllt. Der Flugstaub der Röstgase soll nach Möglichkeit vor dem Eintritt in die erste Kammer abgeschieden werden; die trotzdem noch mitgerissenen und in der Säure suspendirten Theile setzen sich gröfstentheils ab, wenn die für die Concentration bestimmte Säure vorher durch verschiedene Kammern hindurchfliefst. — Heraeus empfahl zur *Concentration der Schwefelsäure*, die Platingefäfse mit Gold zu überziehen, oder ein Platin zu verwenden, das mit 10 Proc. Iridium legirt ist [1]). — Faure und Kefsler schlugen zum gleichen Zwecke flache Platinschalen mit verbessertem Bleihelm vor; Scheurer-Kestner [2]) dagegen empfahl die Verwendung flacher Apparate, die unten aus Gufseisen, oben aus Platin bestehen, während M. Neuerburg die *Concentration der Schwefelsäure* in vergoldeten Kupferapparaten vornahm. — Negrier verwendete zum *Eindampfen der Schwefelsäure* Porcellanschalen, während F. Lüty die Concentration der Säure in Glasgefäfsen vornahm. — L. Kefsler leitete zum Zwecke der *Concentration der Schwefelsäure* durch die in Apparaten aus Blei und Stein befindliche Säure erhitzte Luft.

Mitarnowski und Benker [3]) haben *Verbesserungen in der Fabrikation von Schwefelsäure* durch die Nutzbarmachung der verlorenen Gase angegeben. Danach sollen die aus dem Gay-Lussac-Thurme austretenden Salpetergase und die schweflige Säure zur Fabrikation von *Metallsulfaten* (Eisen- oder Kupfersulfat) benutzt werden. Die Gase werden in einen Thurm geleitet, welcher eine concentrirte Lösung von Ferrisulfat enthält, wodurch die auszunutzenden Gase absorbirt werden. Durch Erhitzen der gesättigten Lösung des Ferrisulfats wird Stickoxyd abgegeben, welches wieder den Bleikammern zugeführt werden kann. Oder der Thurm wird mit Kupferabfällen beschickt, über welche, während des Durchleitens der Gase, verdünnte Schwefelsäure herabrieselt.

F. Lüty [4]) veröffentlichte die Betriebsresultate bei der *Con-*

---

[1]) JB. f. 1876, 1090. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 7, 196. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 219 (Französ. Patent 212 989). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 385.

centration von Schwefelsäure in Glasretorten mit discontinuirlichem Betriebe; Er sprach die Ansicht aus, dafs die Betriebsergebnisse bei continuirlichem Betriebe wesentlich günstiger sein müssen, wie dies von G. Lunge[1]) in einer Bemerkung bestätigt wurde.

A. Kretzschmár[2]) besprach auf Grund eigener Erfahrungen die Vortheile der *Concentration von Schwefelsäure nach dem Verfahren und in den Apparaten von* Négrier[3]). Die Concentration geschieht hier in eigens construirten Oefen in Porcellangefäfsen, wodurch die theueren Platingefäfse ganz entbehrlich werden.

J. Morrison[4]) schrieb über die *Werthschätzung der Schwefelsäure* vom kaufmännischen Standpunkte.

H. E. Baudoin und E. T. H. Delort[5]) haben ein *Verfahren* und einen *Apparat zur Herstellung von Ammoniak aus Natronsalpeter* angegeben. Danach soll ein Gemenge von Natronsalpeter mit einer kohlenstoffreichen Substanz (Naphtalin, Theer, schwere Oele) auf 800 bis 900° in retortenähnlichen Apparaten erhitzt werden, wodurch Ammoniak, Natriumcarbonat und Kohlensäure gebildet werden sollen. Um das Ammoniak kohlensäurefrei zu erhalten, werden die Gase durch einen mit Kalk gefüllten Waschapparat geleitet.

H. v. Strombeck[6]) berichtete über die *Zusammensetzung von käuflichem, flüssigem Ammoniak* und über eine *Methode zur Darstellung von 99,995 procentigem Ammoniak.* Er fand, dafs käufliches Ammoniak nur einen Gehalt von 96,984 bis 99,792 Proc. Ammoniak besitzt, während der Rest aus carbaminsaurem Ammonium, Wasser, Schmieröl, suspendirter Mineralsubstanz, sowie Methyl-, Aethyl- und Isopropylalkohol nebst Aceton bestand. Zur Herstellung von reinem, flüssigem Ammoniak soll das Gas über geschmolzenes Natrium und dann über Palladiumschwamm geleitet werden. Die im käuflichen Ammoniak enthaltenen Alkohole können die Ursachen der Explosionen in den Eismaschinen bil-

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 419. — 2) Chemikerzeit. 1892, 418. — 3) Daselbst, S. 654 (D. R.-P. 61 321). — 4) Chem. Soc. Ind. J. 11, 989. — 5) Ber. (Ausz.) 1892, 90 (D. R.-P. 57 254). — 6) Chem. Centr. 1892b, 733; Proc. of the Franklin Institute, J. F. I, July 1892.

den. — Derselbe[1]) hat auch eine *breiige Masse* untersucht, welche sich *im Compressor einer Eismaschine* gebildet hatte. Dieselbe enthielt 8 Proc. Wasser, 12 Proc. Mineralöl, 18 Proc. lösliche organische Substanz, 40 Proc. unlösliche organische Substanz, 19 Proc. Eisenoxyd, 2 Proc. Schwefeleisen, sowie kleine Mengen von Sulfiden, Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid. Letztere Bestandtheile könnten die Oxydation des Eisens und die Zersetzung der organischen Substanzen unter Mithülfe thermoelektrischer Ströme in den Compressoren bewirken.

Derselbe[2]) hat Untersuchungen über den *Gebrauch von Oel in Ammoniakgascompressoren* und seine Wirkung auf diese Compressoren ausgeführt.

W. Smith[3]) besprach die *Bildung von Stickoxydul* unter verschiedenen Umständen und empfahl die Herstellung desselben aus Salzmischungen (Ammoniumsulfat mit Natriumnitrat oder Bleinitrat) durch Erhitzen.

C. W. Volney[4]) hat die *Zersetzung von Natriumnitrat mit Schwefelsäure und die Destillation von Salpetersäure* näher studirt, insbesondere um die Ursachen des öfters auftretenden plötzlichen Schäumens der Masse kennen zu lernen. Bei einem gröfseren Versuche trat dieses Aufschäumen zwischen 80 und 90° ein. Zur Erklärung dieser Erscheinungen nahm Er an, dafs die Bildung der Salpetersäure aus dem Salpeter erst bei 109° beendigt sei, dafs aber das erste Hydrat der Salpetersäure schon bei 84° siede. Von 109 bis 117° destillirt nichts über und erst bei 117 bis 122° findet wieder eine Destillation statt, wobei reine Säure vom specifischen Gewichte 1,42 übergeht, welche dem zweiten *Hydrat*, $2HNO_3 . H_2O$ (Siedepunkt 120 bis 121°), entspricht.

Nach O. Guttmann und L. Rohrmann[5]) ist es bei der *Herstellung von Salpetersäure* wesentlich, die verflüssigte Säure möglichst schnell aufser Berührung mit den in den Gasen enthaltenen Verbindungen zu bringen. Die Salpetersäuredämpfe

[1]) Chem. Centr. 1892b, 733; Proc. of the Franklin Institute, J. F. I, August 1892. — [2]) Proc. of the Franklin Institute, J. F. I, April 1892. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 867. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 348. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 552 (D. R.-P. 63 799).

werden dementsprechend durch ein besonders construirtes Rohrsystem geleitet.

E. Hart[1]) beschrieb die *Fabrikation von Salpetersäure* in einer Neuanlage nach Guttmann's System[2]), bei welcher jedoch cylindrisch hergestellte Retorten verwendet wurden, wodurch eine Mehrausbeute an Säure erhalten wird. — O. Guttmann[3]) schrieb hierzu eine „Richtigstellung".

F. Valentiner[4]) empfahl zur *Herstellung reiner concentrirter Salpetersäure* eine eigene Vorrichtung, welche die Zersetzung von getrocknetem Salpeter mit Schwefelsäure von 66° Bé. im luftleeren Raume auszuführen gestattet. Die darin erzielte Säure hat ein specifisches Gewicht von 1,53 und ist frei von Untersalpetersäure, salpetriger Säure, Chlor, sowie auch Wasser.

W. Jettel[5]) schrieb einen Aufsatz, in welchem Er die neuerliche *Einführung der Phosphorfabrikation in Deutschland* empfahl.

G. Watson[6]) hat die *Darstellung reiner Phosphorsäure* für medicinische Zwecke versucht. Leitet man danach Chlorwasserstoffgas in eine concentrirte Lösung von *Dinatriumphosphat*, so gelingt es, unter Abscheidung von Chlornatrium nahezu die gesammte Phosphorsäure zu gewinnen. Die Anwesenheit von Schwefelsäure wirkt störend ein. Der Procefs ist indefs zu theuer, da zum vollständigen Gelingen desselben ein Ueberschufs (0,685 Mol. HCl) von Salzsäure nothwendig ist. Bringt man gelben Phosphor mit Salpetersäure zusammen und erwärmt, so bilden sich wechselnde Mengen von phosphoriger Säure und Phosphorsäure; das relative Verhältnifs dieser Säuren unter einander hängt von der Dauer der Einwirkung und von der Concentration der Salpetersäure ab. Verdampft man diese Lösung, bis die ganze Salpetersäure verjagt ist, so bleibt Phosphorsäure zurück. Ein Arsengehalt in der letzteren kann endlich durch Schwefelwasserstoff entfernt werden.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 150. — [2]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 203. — [4]) Daselbst, S. 526 (D. R.-P. 63207). — [5]) Chemikerzeit. 1892, 919. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 224.

C. Ochsenius[1]) stellte eine Theorie der *Kohlenbildung* auf. Danach würden die Kohlenlager im Wesentlichen durch Schwemm- und Schlemmprocesse gebildet worden sein. Auf die sehr interessanten, die Theorie stützenden Vorstellungen Desselben kann hier nur verwiesen werden.

B. Terne[2]) hat durch Versuche gefunden, dafs die *Knochenkohle* in Folge ihres Gehaltes an Calciumcarbonat nicht nur kein *Eisen* an die zu filtrirende Flüssigkeit (Zuckerlösung) abgiebt, sondern auch das in dieser letzteren enthaltene Eisen zurückhält, so dafs man in der filtrirten Zuckerlösung auch mit Rhodankalium keine Reaction mehr bekommt. Zur Bestimmung des in der Knochenkohle vorfindlichen metallischen Eisens genügt es, dieses mit dem Magneten auszuziehen und zu wägen.

M. Guntz[3]) hat das *Verhalten des Kohlenoxydes gegen metallisches Eisen und Mangan* studirt, wobei Er fand, dafs beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über auf dunkle Rothgluth erhitztes Eisen eine Aufnahme des Gases durch das Metall, unter Abscheidung von Kohle und Bildung geringer Mengen von Kohlendioxyd, stattfindet. Energischer gestaltet sich der gleiche Vorgang beim metallischen Mangan; hier beginnt bei etwa 400° ein lebhaft werdendes Erglühen des Metalles, wobei eine derart rapide Aufnahme des Kohlenoxydgases erfolgt, dafs ein theilweises Vacuum im Apparate entsteht. Das erhaltene Product besteht aus Manganoxydul und Kohlenstoff. Aber auch in einem Strome von Kohlendioxyd erglüht erhitztes Mangan unter Bildung von Manganoxydul und Kohlenstoff. Bei sehr hoher Temperatur findet dann zwischen dem Kohlenstoff und dem Eisen- oder Manganoxydul der umgekehrte Procefs unter Rückbildung der Metalle statt. Dieses Verhalten des Kohlenoxydes gegen metallisches Eisen erklärt die im *Hochofen* stattfindenden Theilprocesse.

A. Knoop[4]) hat zur *Herstellung von Kohlensäure* durch Erhitzen von Magnesit besondere *Apparate* angegeben.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 958. — [2]) Daselbst, S. 893. — [3]) Compt. rend. 114, 115. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 126 (D. R.-P. 60460).

Martin[1]) hat zur *Fabrikation von caustischem Natron oder Kali* vorgeschlagen, Chlorkalium oder Chlornatrium zuerst mittelst Magnesiumsulfat in die Sulfate überzuführen und das entstandene Magnesiumchlorid durch Erhitzen zu zersetzen. Die Alkalisulfate werden mit Baryum- oder Strontiumdisulfit in Alkalisulfite verwandelt, wobei ein Theil der schwefligen Säure entweicht. Die Alkalisulfite werden endlich mit Aetzkalk behandelt, wobei unlösliches Calciumsulfit und Aetzalkalien sich bilden, welche leicht zu trennen sind. Das Calciumsulfit kann noch in wässeriger schwefliger Säure gelöst und als Calciumdisulfit in den Handel gebracht werden.

Marchand[2]) hat ein Verfahren zur *Fabrikation von caustischem Natron* angegeben. Danach läfst man eine concentrirte Lösung von Oxalsäure auf Chlornatrium oder Chlorkalium einwirken; die frei werdende Salzsäure wird durch Ammoniak gebunden, und die krystallinischen Massen von Natrium- oder Kaliumoxalat werden durch Behandeln mit Kalkmilch zu Calciumoxalat und Aetzalkalilaugen umgesetzt. Der oxalsaure Kalk wird endlich mit Schwefelsäure behandelt, um die Oxalsäure wiederzugewinnen.

J. Watson[3]) hat die verschiedenen Variationen in der Zusammensetzung eines Stückes *caustischen Natrons* durch Untersuchung verschiedener Stellen des Stückes festzustellen versucht. Die erhaltenen Differenzen waren gering.

Prud'homme[4]) theilte den Wortlaut des H. Y. Castnerschen Patentes über die *Fabrikation von Natriumsuperoxyd* mit. Danach wird dieses Oxyd durch Erhitzen von metallischem Natrium in einem stetig an Stickstoff ärmer werdenden Luftstrome auf etwa 300° erhalten. Das Erhitzen des Metalles geschieht in Aluminiumgefäfsen in einem hierfür construirten Apparate.

C. v. John[5]) berichtete über die chemische *Zusammensetzung verschiedener Salze* (Carnallit, Kainit, Steinsalz, Salzgemenge,

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 256 (Französ. Patent 212 980). — [2]) Daselbst, S. 220 (Französ. Patent 213 354). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 322. — [4]) Monit. scientif. [4] 6b, 869. — [5]) Jahrbuch d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1892, 43, 341.

Polyhalite, Thone, Anhydrit) *aus den k. k. Salzbergwerken von Kalusz und Aussee.* Aus den zahlreichen Analysen sei hier nur jene des *Morszyner Bergsalzes* hervorgehoben; dieselbe ergab in Procenten: 11,60 Kaliumsulfat, 4,38 Magnesiumsulfat, 63,26 Natriumsulfat, 0,27 Calciumsulfat, 10,43 Chlornatrium, 0,02 unlöslicher Rückstand und 9,85 Wasser.

S. Kolotow[1]) machte Mittheilungen über die *Zusammensetzung der Salzmasse aus dem Wasser des Schwarzen Meeres.* Die Untersuchung des Wassers dieses Meeres ergab, dafs der Gesammtgehalt an Salzen in einer gleichen Verticallinie mit der Tiefe zunimmt, dafs jedoch das Verhältnifs der einzelnen Salze zu einander mit der Tiefe wechselt. Die Zusammensetzung der Salzmasse sowie die Gesammtmenge des Trockenrückstandes wechseln auch mit der geographischen Höhe und Breite des Ortes. Als Erklärung dieser Erscheinungen nahm Er den Einflufs der einmündenden Flüsse und der atmosphärischen Niederschläge an.

The Kayser Patent-Company in New-Jersey[2]) hat ein *Verfahren* und einen *Apparat zur Darstellung von Aetzalkalien* beziehungsweise von *Alkalicarbonaten und Salzsäure* angegeben. Danach wird Thon (dessen Kieselerde- und Thonerdegehalt am zweckmäfsigsten in dem Verhältnisse $1^1/_2$ zu 1 steht) mit Steinsalz gemischt und zu Cylindern geformt, welche nach dem Trocknen bei 105° in einem Schmelzofen durch Generatorgas, Leuchtgas und Wassergas zur Weifsgluth erhitzt werden. Die entweichende Salzsäure wird durch enge Rohre in einen Coaksthurm geleitet und dort condensirt. Das gebildete saure Natrium-Aluminiumsilicat wird nun in besonderen Räumen mit einem Alkali zusammengeschmolzen und das basische Natrium-Aluminiumsilicat systematisch mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand wird fein gemahlen, geschlemmt und durch Kohlensäure oder Kalk zerlegt, wodurch entweder Natriumcarbonat oder Aetznatronlauge neben Calcium-Aluminiumsilicat gewonnen wird, welch letzteres

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 516. — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 818 (D. R.-P. 63223); vgl. auch den nachfolgenden Auszug.

als hydraulischer Cement verwendet werden kann. Wird das basische Salz direct mit Kalk behandelt, so erhält man eine kieselsäurefreie Lauge. Auch kann das saure Silicat anstatt mit Alkali mit Kalk behandelt werden, wonach man durch Auslaugen Natriumaluminat und als Rückstand ein als Wassermörtel verwerthbares Calcium-Aluminiumsilicat erhält. Die für dieses Verfahren geeigneten *Apparate* wurden ebenfalls beschrieben.

H. H. Lake[1]) liefs sich *Verbesserungen in der Fabrikation von caustischen Alkalien und Alkalicarbonaten*, sowie von Salzsäure und von Steinen für verschiedene Verwendungszwecke patentiren. Das Verfahren beruht auf der Herstellung eines sauren Natrium-Silico-Aluminates durch Verschmelzen von Thon mit Kochsalz in geeigneten Apparaten unter Gewinnung der Salzsäure. Dieses Aluminat wird dann mittelst Sodaasche in ein basisches Aluminat übergeführt, letzteres gewaschen und der Rückstand mit Kalkmilch gekocht, wodurch eine klare Alkalilösung und ein zu verschiedenen Zwecken verwendbares Calcium-Silico-Aluminat entsteht. Das basische Natrium-Silico-Aluminat kann auch direct mit Kalkmilch zerlegt werden; oder man erhitzt das saure Aluminat, mit Kalk gemengt, auf höhere Temperatur, wodurch man ein unlösliches Calcium-Silico-Aluminat und leicht lösliches Natriumaluminat erhält.

F. Eichstädt[2]) hat ein Verfahren zur Herstellung von *Kalium- und Natriumhydrat*, sowie *-carbonat* angegeben. Danach wird ein Gemisch von Strontiumsulfat und Natriumsulfat (im Verhältnisse gleicher Moleküle) mit Kohle gemengt und im Reductionsofen erhitzt; das entstehende Gemisch von Schwefelstrontium und Schwefelnatrium sodann in heifsem Wasser gelöst, wodurch sich schwer lösliches Strontiumhydroxyd, das beim Abkühlen auskrystallisirt, und leicht lösliches Natriumsulfhydrat bildet. Die letztere Lösung zerlegt man mit Schwefelsäure, wodurch schwefelsaures Natron und Schwefelwasserstoff entsteht,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 36 (Engl. Patent); vgl. auch voranstehenden Auszug. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 401 (D. R.-P. 63164); Chem. Soc. Ind. J. **11**, 37 (Engl. Patent).

der auf Schwefel resp. Schwefelsäure verarbeitet werden kann. Oder man führt durch Einleiten von schwefliger Säure die Natriumsulfatlösung in eine solche eines Gemisches von unterschwefligsaurem Natron und Natriumsulfhydrat über, so dafs beim Zufügen von Schwefelsäure der gesammte Schwefel ausgeschieden wird. Auch kann man einen Theil des Sulfhydrates durch Luftsauerstoff zu Hyposulfit oxydiren. Die erhaltene Lösung von Natriumsulfat wird mit Strontiumhydroxyd zersetzt, die Lösung von Natriumhydroxyd eingedampft und nach dem Schmelzen des Hydroxydes (eventuell unter Zusatz von etwas Salpeter) durch Verbrennungsgase in Carbonat übergeführt.

C. F. Cross und E. J. Bevan [1]) berichteten über die Erzeugungskosten bei der *Herstellung von Soda und Chlor auf elektrolytischem Wege*; Sie stützten sich hierbei auf einige praktische Versuche mit dem *Greenwood-Procefs* und den *Le Sueur-Procefs*, welche Processe sich durch Anwendung verschieden construirter Apparate unterscheiden.

Nach einem Verfahren von T. Raynaud [2]) zur *Darstellung von Soda und Chlor* wird ein Gemenge von Kochsalz mit einem *Eisennatriumsulfid*, $Fe_4 Na_2 S_3$, in einem Ofen, dessen Sohle aus einer Schmelze von Schwefelnatrium (1 Mol.) und Schwefelbaryum (3 Mol.) besteht, auf Rothgluth erhitzt; das hierbei erhaltene, aus Natriumsulfat und Eisenoxyd bestehende Reactionsgemisch wird dann mit Kohle gemengt und von Neuem erhitzt. Es entsteht eine *Schwefeldoppelverbindung*, $Fe_4 Na_6 S_3$, welche, mit feuchter Kohlensäure und der genau erforderlichen Menge Sauerstoff behandelt, Soda, Kochsalz und das Eisennatriumsulfid $Fe_4 Na_2 S_3$ nach der Gleichung $Fe_4 Na_6 S_3 + 2 CO_2 + O_2 = 2 Na_2 CO_3 + Fe_4 Na_2 S_3$ ergiebt.

C. F. Claus [3]) gab ein Verfahren zur *Herstellung von Natrium- und Kaliumcarbonat* unter Gewinnung von Thonerdehydrat, Salzsäure, Natrium- und Kaliumaluminat, sowie Schwefel an. Danach

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 963. — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 91 (D. R.-P. 57330). — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1202 (Engl. Patent 4311); Zeitschr. angew. Chem. 1892, 554 (Patent).

wird *Bauxit* mit Natrium- oder Kaliumchlorid zu Ziegeln geformt, getrocknet und in Oefen mit einem Gemische von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf bei 400 bis 500° behandelt. Die entweichende Salzsäure wird condensirt; das noch heifse Gemisch von Alkalisulfat und Thonerdehydrat ist jedoch in andere Oefen zu bringen und dort mit reducirenden Gasen (Wasserstoff, Wassergas, Kohlenoxyd) zu behandeln. Der nunmehr entweichende Schwefelwasserstoff kann auf Schwefel oder schweflige Säure in bekannter Art verarbeitet werden, während das entstandene Alkalialuminat in heifsem Wasser gelöst und mit Kohlensäure behandelt wird. Die bei der letzten Operation ausfallende *Thonerde* wird wieder in den Betrieb eingeführt.

Ein Bericht von H. Schreib[1]) über *Neuerungen in der Ammoniaksoda-Industrie* enthielt nur die Beschreibung neuer Oefen und *Apparate*, sowie neben rein Technischem noch die Besprechung commercieller Verhältnisse.

H. Pemberton und G. T. Tucker[2]) berichteten über das Vorkommen von mächtigen Lagern *natürlichen Natriumsulfates* in der Nähe von *Laramie*, Wyoming.

C. G. Rommenhöller und E. Luhmann[3]) schlugen vor, das bei der Gewinnung von Salpetersäure erhaltene *Natriumdisulfat auf Soda und Schwefel zu verarbeiten.* Zu diesem Zwecke mischt man das Disulfat mit 10 Proc. gepulverten Coaks und erhitzt das Gemenge in einem Muffelofen, wobei sich Natriumsulfat, Kohlensäure und Schwefligsäure bilden. Das Natriumsulfat wird dann, mit gepulverter Steinkohle gemengt, in einem Flammofen erhitzt und so zu Schwefelnatrium reducirt. Man löst letzteres in Wasser, leitet in die Lösung natürliche Kohlensäure und führt den entweichenden Schwefelwasserstoff dem zuerst erzeugten Schwefeldioxyd zu, wodurch Schwefel abgeschieden wird.

H. N. Warren[4]) gab folgendes Verfahren zur *Gewinnung von Alkalinitriten und Bleiweifs* an: Ein Nitrat wird mit der

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 691. — [2]) Proc. of the Franklin Institute, J. F. I, January 1893. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 498 (D. R.-P. 63 189). — [4]) Chem. News 66, 204.

entsprechenden Menge Bleiglanz und etwas Wasser gemischt und in einer Bleiretorte mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt, während ein Luftstrom die gasförmigen Producte in eine Sodalösung führt. Die frei werdende Salpetersäure führt das Schwefelblei in Bleisulfat über, und in der Vorlage bildet sich unter Kohlensäureentwickelung Natriumnitrit. Das Bleisulfat wird schliefslich mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Aetznatron in wässeriger Lösung gekocht und so *Bleiweifs* erzeugt.

W. Feit und K. Kubierschky[1]) haben eingehende Versuche zur *Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit* ausgeführt. Danach ist der künstliche Carnallit das geeignetste Material zur Gewinnung dieser Verbindungen. Für die Gewinnung im Grofsen eignet sich am besten folgendes Verfahren: In heifses Wasser wird unter Umrühren und Erhitzen so lange künstlicher Carnallit eingetragen, bis die heifse Lauge, nachdem das dabei sich ausscheidende Chlornatrium und Chlorkalium sich abgesetzt hat, 33° Bé. zeigt. Die aus der abgezogenen Flüssigkeit erfolgende Krystallisation enthält 1,5 Proc. Chlorrubidium (und Chlorcäsium). Dieselbe wird wiederum in heifses Wasser eingetragen, so lange, als sie sich noch auflöst; die nunmehr erfolgende Krystallisation enthält nur Spuren von Rubidium. In der zum Sieden erhitzten Mutterlauge werden abermals Krystalle (mit 1,5 Proc. Chlorrubidium) bis zur Sättigung gelöst, die nach dem Abkühlen ausfallenden Krystalle entfernt, und mit der Mutterlauge dieselbe Procedur nochmals vorgenommen. Die schliefslich erhaltene Mutterlauge wird bis 31° Bé. eingedampft und die von den ausgeschiedenen Krystallen des Natrium- und Kaliumchlorids getrennte Lösung der Krystallisation überlassen. Die so gewonnenen Krystalle enthalten 9,5 Proc. Chlorrubidium (und Chlorcäsium). Die Abscheidung des Rubidiums und Cäsiums geschieht nun am besten mit Zinntetrachlorid[2]), wobei die schwer löslichen Doppelverbindungen dieser Metalle entstehen. Die Zerlegung dieser Doppelverbindungen wird danach durch schwaches Glühen mit Natriumcarbonat vorgenommen, das Rubidium mittelst

[1]) Chemikerzeit. 1892, 335. — [2]) Vgl. Stolba, JB. f. 1870, 307, 985.

Natriumditartrat als schwer lösliches Rubidiumditartrat abgeschieden und das Cäsium nach Godeffroy[1]) in Form von Cäsiumantimonchlorid gefällt. Die Trennung des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums kann auch in bequemer Art nach Redtenbacher[2]) durch fractionirte Krystallisation der Alaune vorgenommen werden.

O. Mühlhäuser[3]) beschrieb das Verfahren zur *Darstellung von Ammoniumsalzen (Eosinen)* durch Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über die getrockneten und pulverisirten Säuren (beispielsweise *Tetrajodfluoresceïn*) in eigens construirten Apparaten.

Benker[4]) gab ein Verfahren zur *Fabrikation von Ammoniumnitrat* an, welches auf der Umsetzung von Chilisalpeter mit schwefelsaurem Ammoniak beruht. Danach wird eine möglichst concentrirte Auflösung beider Salze (in annäherndem Verhältnisse ihrer Molekulargewichte) nach dem Neutralisiren behufs Ausfällung des Eisens und anderer Verunreinigungen auf —10 bis —15° abgekühlt, wobei eine bedeutende Menge Natriumsulfat auskrystallisirt. Die Mutterlauge wird dann eingedampft, bis sich alles in Lösung befindliche Natriumsulfat als wasserfreies Salz abgeschieden hat. Die nunmehrige Mutterlauge wird mit etwas Salpetersäure versetzt und abgekühlt. Es erfolgt eine reiche Krystallisation von fast reinem Ammoniumnitrat. Um dasselbe vollständig zu reinigen, löst man es nochmals in Wasser, setzt die nothwendige Menge Baryt hinzu und läfst wieder auskrystallisiren.

F. W. Dafert[5]) berichtete über einen *Kalkstein von Rio Grande do Sul.*

H. Schreib[6]) beschrieb eingehend das *Verfahren und die Apparate zur Herstellung von gefälltem, schwefelsaurem Kalk (Annaline, Pearl hardening) aus den Ablaugen der Ammoniaksodafabrikation.* Bei der in Salzuflen eingerichteten Anlage wurden die Chlorcalciumlaugen mit Schwefelsäure oder saurem Natriumsulfat behandelt.

---

[1]) JB. f. 1874, 241. — [2]) JB. f. 1865, 704. — [3]) Dingl. pol. J. 283, 234. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 654 (Französ. Patent 216981). — [5]) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de Sao Paulo (Brazil) 1892, 181. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 1836.

T. Brochocki[1]) erhielt ein Patent auf *Verbesserungen in der Fabrikation von Baryum- und Wasserstoffsuperoxyd.* Danach wird Baryumsulfat mit Kohle und Theer zu Kugeln oder Briquetts gepreſst, dann im Ofen erhitzt und das entweichende Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Gasometern aufgefangen. Das gebildete Baryumsulfid wird nunmehr in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und in dieselbe Kohlensäure eingeleitet; den entweichenden Schwefelwasserstoff oxydirt man mit Luft zu Schwefel, oder man benutzt ihn zur Reduction von Baryumsulfat nach der Gleichung: $BaSO_4 + 2H_2S = BaS + SO_2 + 2H_2O + S$. Das Baryumcarbonat wäscht man und formt es mit Kohle und Theer zu Briquetts, welche in einem Strom Kohlenoxydgas erhitzt werden; hierbei bildet sich Baryt und Kohlendioxyd, welches entweicht. Der Baryt wird schlieſslich im Luftstrom bei etwa 600° in Baryumsuperoxyd übergeführt, welches beim Behandeln mit Wasser und Kohlendioxyd Wasserstoffsuperoxyd und Baryumcarbonat liefert. Zur Ausführung des ganzen Processes wurden entsprechende *Apparate* angegeben.

E. Fleischer[2]) hat ein Verfahren zur directen *Gewinnung von Alkalialuminaten* durch Glühen von thonerdehaltigen Stoffen mit Alkalisulfat unter Zusatz von Eisenoxyd, Kalk und Kohle angegeben. Man setzt den thonerdehaltigen Stoffen auf jedes Molekül Thonerde 1 Mol. Alkalisulfat hinzu und sorgt durch Zusatz von Eisen oder seinen Oxyden dafür, daſs einschlieſslich des im Thon vorhandenen Eisens reichlich 1 Mol. davon zur Bildung von Schwefeleisen auf jedes Molekül Alkalisulfat kommt. Die Kalk- oder Kreidemenge ist so zu berechnen, daſs auf je 3 Mol. Kieselsäure 2 Mol. Kalk entfallen, auſserdem aber noch $^1/_4$ Mol. Kalk für jedes Molekül Thonerde hinzugesetzt werde. Zur Reduction genügt mäſsige Rothgluth. Die geglühte Masse wird in geschlossenen Gefäſsen abgekühlt und ausgelaugt. Die Lösung enthält bei richtiger Operation nur wenig Schwefelalkali und Spuren von Kalk; letzteren kann man mit etwas kohlensaurem

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 707 (Engl. Patent). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 301 (D. R.-P. 62 265).

Natron entfernen, während der Schwefel durch Zusatz von frisch gefällten Eisenhydroxyden abgeschieden werden kann. Wird die heifse Aluminatlösung mit Kohlensäure saturirt, so erhält man ein für die Herstellung von Aluminium geeignetes Aluminiumoxyd neben kohlensaurem Alkali. Will man Aetzalkali gewinnen, so fällt man die Aluminatlösung mit Kalk.

A. H. Bucherer[1]) hat gefunden, dafs sich *Schwefelaluminium* leicht und vollständig bildet, wenn in einer auf Weifsgluth erhitzten Retorte Thonerde und Kohle mit Schwefel (im Ueberschusse) erhitzt werden: $Al_2O_3 + 3C + 3S = Al_2S_3 + 3CO$.

C. A. Faure[2]) empfahl, um bei der *Herstellung von Aluminiumchlorid* aus Thonerde, Kohle und Salzsäuregas alle oxydirenden Gase auszuschliefsen, zuerst über das Gemisch von Thonerde und Kohle in einem hierfür construirten Ofen hoch erhitztes Generatorgas zu leiten, das Gemisch hierdurch zum Glühen zu bringen und dann erst das Salzsäuregas eintreten zu lassen.

Nach T. S. Lindsay[3]) erhält man *Aluminiumfluorid und die Doppelsalze desselben mit den Fluoriden des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Calciums, Baryums oder Strontiums*, indem man entweder Thonerde mit Flufssäure behandelt, sodann die erforderlichen Mengen Alkali oder Erdalkali, in Form von Hydraten, Carbonaten, Chloriden oder Fluoriden zufügt und durch Erhitzen das Doppelfluorid niederschlägt, oder indem man die Thonerde sogleich mit dem Alkali oder Erdalkali mischt und hierauf Flufssäure hinzugiebt. Das *Ammoniumaluminiumfluorid*, $Al_2F_6 . 2NH_4F$, giebt beim Erhitzen Ammoniumfluorid ab, und es hinterbleibt reines Aluminiumfluorid. *Aluminium* erhält man durch Reduction des Aluminiumfluorids oder der genannten Doppelsalze mittelst metallischen Aluminiums (?).

F. Hafslacher[4]) erhielt ein *Fluorantimon-Ammoniumsulfat*, $4SbFl_3 . 3(NH_4)_2SO_4$, durch Eindampfen und Krystallisiren einer Lösung von basischem Antimonsulfat in der berechneten

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 483. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1157 (D. R.-P. 62907). — [3]) Daselbst, S. 535 (Engl. Patent 16887). — [4]) Ber. (Ausz.) 1892, 231 (D. R.-P. 57615).

Menge von Ammoniumdifluorid oder einer Lösung von überschüssigem Fluorantimon und Ammoniumsulfat. Dieses neue Doppelsalz bietet verschiedene Vortheile gegenüber den bisher bekannten, von Fückiger[1]), vom Rad[2]) und de Haën[3]) beschriebenen Doppelverbindungen und soll wie diese zu Beizzwecken Verwendung finden.

G. Lunge und B. Zahorsky[4]) haben eine eingehende Untersuchung über die *Rolle des Chlorcalciums bei der Weldonschen*[5]) *Braunsteinregenerirung* ausgeführt, wobei Sie Sich eines Apparates bedienten, welcher dem in der Praxis benutzten nahe kam. Zunächst bestimmten Sie die Löslichkeit des Kalkes in Chlorcalciumlösungen und stellten die gefundenen Zahlen in einer Tabelle zusammen; man ersieht aus derselben, dafs die Löslichkeit des ersteren in einer bis 10 Proc. enthaltenden Lösung des Chlorids bei gewöhnlicher oder mäfsig erhöhter Temperatur sich nur wenig von der in reinem Wasser unterscheidet. Bei höheren Temperaturen dagegen ist der Kalk leichter in Chlorcalciumlösungen löslich als in Wasser; seine Löslichkeit nimmt mit der Concentration dieser letzteren Lösungen zu, soweit nicht die Verhältnisse durch Ausscheidung von festem Oxychlorid complicirt werden. Wo diese ausbleibt, ist von 40° ab der Einflufs der Concentration der Chlorcalciumlösung viel ausgesprochener als derjenige einer Temperaturerhöhung. Die weiteren Versuche ergaben, dafs im ersten Stadium des Regenerirungsprocesses die Oxydation des Manganoxyduls zu Mangandioxyd (die Bildung des Calciummanganits) um so langsamer vor sich geht, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist, so dafs die Oxydation bei 1 Mol. des Chlorids fast dreimal so schnell wie bei 6 Mol. verläuft; dieses Verhältnifs verschiebt sich aber ganz stetig mit der Dauer des Lufteinblasens; nach sechsstündigem Blasen ist schon etwa Gleichgewicht eingetreten, und nach zehnstündigem steigt sodann ganz regelmäfsig der Oxydationsgrad mit der Menge des vor-

---

1) JB. f. 1852, 385. — 2) JB. f. 1890, 2689. — 3) JB. f. 1888, 2861, 2862. — 4) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 631. — 5) JB. f. 1867, 911; f. 1874, 1098.

handenen Chlorcalciums. Ein Zusatz von 3 Mol. desselben auf jedes Atom Mangan ist das zweckmäfsigste Verhältnifs für die Oxydation; jedenfalls fällt die Operation im Ganzen stets um so günstiger aus, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist. Sie bestimmten auch die Löslichkeit des Kalkes in Lösungen von Chlornatrium und Chlorkalium, wobei Sie fanden, dafs in allen Fällen dieselbe mit dem Steigen der Temperatur abnimmt, dafs jedoch die Löslichkeit in den nicht sehr concentrirten Lösungen merklich gröfser ist als in reinem Wasser. Im Vergleich der Wirkung von Chlorcalciumlösungen auf die Manganverbindungen sind jedoch diese ersteren gegenüber den Alkalichloridlösungen bedeutend im Vortheil. Sie untersuchten auch die braungelbe Lösung, welche entsteht, wenn neben dem Manganoxydul noch Kalk in Chlorcalciumlösung suspendirt wird; das Verhalten derselben liefs schliefsen, dafs sie ein *Mangandioxychlorid*, $Mn_2O_2Cl_2$, enthielt. Die Rolle des Chlorcalciums ist nun folgende: Dieses Salz löst einen Theil des suspendirten Manganhydroxyduls auf, und letzteres wirkt nun nachtheilig auf die Oxydation des ungelösten Hydroxyduls durch den Luftsauerstoff ein. Je mehr Chlorcalcium vorhanden ist, desto mehr Hydroxydul geht in Lösung, und desto mehr macht sich dessen verzögernde Wirkung geltend. Da jedoch die Oxydation nur verzögert, nicht gehemmt wird, so entsteht allmählich immer mehr Mangandioxyd (oder Calciummanganit), das sich ebenfalls zum Theil in der Chlorcalciumlösung auflöst und die erwähnte braune Flüssigkeit giebt, in der die Oxydationswirkung eine beschleunigte ist. So wird nach einer gewissen Zeit die verzögernde Wirkung der Manganoxydullösung durch die beschleunigende der Manganhyperoxydlösung aufgehoben, und noch später wird die letztere sogar vorwaltend. Jetzt macht sich aber auch geltend, dafs die Menge des in Lösung gehenden Mangandioxydes ebenfalls mit derjenigen des aufgelösten Chlorcalciums steigt, und demnach mufs in dem späteren Stadium auch die Beschleunigung der Oxydation mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums wachsen. Endlich ergaben die Versuche, dafs die Ursache der sogenannten „steifen Charge" keineswegs in der Bildung von Calciumoxychlorid zu suchen sei.

— G. Lunge theilte die Resultate der vorstehenden Arbeit auch an anderer Stelle[1]) kurz mit.

A. und P. Buisine[2]) haben vorgeschlagen, die gerösteten *Pyritrückstände auf Eisenoxydsalze zu verarbeiten.* Diese im Wesentlichen aus Eisenoxyd bestehenden Rückstände gehen leicht beim Behandeln mit der berechneten Menge Schwefelsäure von 50 bis 66° Bé. bei Temperaturen bis 300° in saures, neutrales und selbst basisches Ferrisulfat über. Die resultirenden wasserfreien, pulverigen Sulfate gehen insbesondere beim Erwärmen mit Wasser vollständig in Lösung und können zur Herstellung von Eisenvitriol (durch Eintragen von metallischem Eisen), zur Gasreinigung, als Beizen oder als Desinfections- und Desodorirungsmittel verwendet werden. Auch Salzsäuregas schliefst besonders in der Wärme die Pyritrückstände leicht unter Bildung von Eisenchlorid auf.

Nach E. W. Dahl[3]) soll man zur *Herstellung von Bleiweifs* Blei in Streifen, Blättern oder Federn in einem Gefäfse mit verdünnter Essigsäure benetzen oder besprengen, hierauf heifses Wasser aufgiefsen oder Dampf kurze Zeit einleiten und dann heifse Luft darüber treiben. Ist die Oberfläche vollständig mit Oxyd überzogen, so wird die gebildete Schicht von basisch-essigsaurem Blei mit verdünnter Essigsäure abgewaschen und das zurückbleibende, nun wieder mit Säure benetzte Blei abermals mit heifser Luft behandelt. Die Lösung enthält neben basischem Salz auch neutrales essigsaures Blei und kann nach dem Klären mit entwässerter Soda gefällt werden.

Nach J. N. Zeitler[4]) soll das in den Kattundruckereien als Nebenproduct erhaltene Bleisulfat durch Kochen mit Soda in neutrales Bleicarbonat und letzteres durch Erhitzen mit einer bestimmten Menge Natronlauge in *Bleiweifs* übergeführt werden.

F. Janda[5]) berichtete über die *Zersetzung der Quecksilberverbindungen durch Hitze.* Danach werden die Sulfide, Oxyde,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 882. — [2]) Compt. rend. **115**, 51; Bull. soc. chim. [3] 7, 760. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 498 (D. R.-P. 64 183). — [4]) Daselbst, S. 126 (D. R.-P. 61 237). — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 919 (Ausz.).

Suboxyde, Subchloride und basischen Sulfate des Quecksilbers, wenn sie mit Magneteisenstein gemischt und unter einer Decke von Zinkoxyd erhitzt werden, vollständig zerlegt; dagegen verflüchtigen sich die normalen Chloride und Sulfate bei gleicher Behandlung zum Theil, ohne vollständig zersetzt zu sein. Beim Erhitzen ohne Zuthaten verhalten sich die Quecksilberverbindungen folgendermafsen: *Zinnober* wird in Quecksilber, Schwefeldioxyd und etwas schwarzes Sulfid verwandelt; *Quecksilberoxyd* wird vollständig in Metall und Sauerstoff gespalten, die Salze desselben verflüchtigen sich unter theilweiser Zersetzung. *Quecksilberoxydul* wird bei 100° in Quecksilber und dessen Oxyd, bei höherer Temperatur vollständig zerlegt; die Salze dieses Oxyduls werden allgemein bei Rothgluth zersetzt; dagegen verflüchtigt sich Quecksilberchlorür vollständig. *Turbeth-Mineral* kann ebenfalls ohne Zersetzung verflüchtigt werden, *Idria-Stupp* wird in der Hitze in Quecksilber und Quecksilberschwarz (ein inniges Gemenge von Metall und Sulfid) zerlegt. Die meisten Quecksilberverbindungen werden auch beim Erhitzen mit 25 Proc. Kalk und 25 Proc. Lampenschwarz vollständig zerlegt; nur die höheren Chloride und die basischen Sulfate geben hierbei Verluste, indem sie sich zum Theil unzersetzt verflüchtigen.

R. Dietel[1]) empfahl nachstehendes Verfahren zur *Darstellung von Silbernitrat aus Silberrückständen*: Man fällt die Silberlösung mit verdünnter Salzsäure, wäscht den Niederschlag gut aus und reducirt das Chlorsilber mit einem Ueberschufs von Eisen und verdünnter Salzsäure zu Silber. Das eisenhaltige Silber wäscht man gründlich aus und löst es in reiner Salpetersäure. Ein kleiner Theil dieser Lösung wird mit siedender Natronlauge gefällt und der Niederschlag von Silberoxyd und Eisenhydroxyd völlig ausgewaschen. Der gröfsere Theil der Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum ruhigen Flusse geschmolzen. Hierauf löst man die Schmelze in Wasser, filtrirt von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd ab, wäscht gut nach, setzt der Lösung etwas Salpetersäure zur Zersetzung des etwa gebil-

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 428.

deten Silbernitrites hinzu und kocht dieselbe mit dem aus dem ersten Theil abgeschiedenen Silberoxyd so lange, bis Alles nach folgender Gleichung umgesetzt ist: $2\,Fe(NO_3)_3 + 3\,Ag_2O = 6\,AgNO_3 + Fe_2O_3$. Das Filtrat darf mit Ferrocyankalium nur einen ganz weifsen Niederschlag geben. Endlich wird die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in Wasser gelöst und die neue Lösung nach dem Filtriren und Absetzen abermals zur Trockne gebracht.

P. R. de Lambilly[1]) gab ein Verfahren an zur *Herstellung von Cyankalium und Ammoniak.* Danach wird Luft über glühendes Kupfer geleitet und das entstandene Kupferoxyd wieder durch Leuchtgas reducirt. Der Stickstoff und das wasserstoffarme Leuchtgas gelangen unter Druck in einen Cylinder, in welchem zuvor ein Gemenge der Carbonate von Kalium, Baryum oder Natrium mit Kohle und Kalk erhitzt worden war. Während des Einleitens der Gase soll die Temperatur des Alkaligemisches sich der Weifsgluth nähern. Aus dem Apparate entweichen Wasserstoff und wenig Kohlenoxyd, welche zu Heizzwecken verwendet werden. Man kann auch der zu cyanisirenden Mischung Eisen-, Nickel- oder Kobaltgranalien beifügen. Nach vollendeter Operation wird die Masse mit so viel Wasser getränkt, als der Gleichung $CNK + 2\,H_2O = HCO_2K + NH_3$ entspricht, worauf durch Erhitzen in einem Destillirapparate dieser Procefs vollzogen wird. Der Destillationsrückstand kann nach dem Mischen mit Kohle wieder in den Cyanirapparat gebracht werden.

D. J. Playfair[2]) hat Versuche über die *Herstellung von Cyaniden* aus Rhodansalzen ausgeführt. Beim Erhitzen von *Rhodanaten* im Wasserstoffstrome tritt danach eine Entschwefelung ein, und der Procefs verläuft folgendermafsen: $4\,KCyS + 6\,H = K_2S + 2\,KCy + 3\,H_2S + 2\,C + 2\,N$. Erhitzt man Rhodanate in einem Kohlenwasserstoffstrome, so werden sie vollständig zersetzt unter Bildung von Sulfiden und wenig Formiaten. Auch beim Erhitzen der Rhodanate mit Holzkohle tritt eine Zersetzung

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 526 (D. R.-P. 63 722); Ber. (Ausz.) 1892, 879 (Patent). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 14.

derselben ein. Eine glatte Ueberführung der Rhodanate in Cyanide gelang nur mittelst Zink und Blei in einem Tiegel im Muffelofen.

R. Pictet und Co.[1]) schlugen zur *Reinigung von Chloroform* vor, dasselbe stark abzukühlen, von den ausgeschiedenen Fremdkörpern abzufiltriren, es dann selbst gefrieren zu lassen und das festgewordene, von flüssigen Verunreinigungen befreite Präparat von Neuem zu schmelzen.

A. Lange[2]) hat gefunden, dafs man das bei der Sulfurirung des Toluols entstehende Gemenge von *o-* und *p-Toluolsulfosäure* durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Säuren in schwach verdünnter Schwefelsäure *trennen* kann. Eine Schwefelsäure von ungefähr 66 Proc. Gehalt an wasserfreier Säure löst am besten die o-Toluolsulfosäure, während die p-Säure davon nicht aufgenommen wird. Das Verfahren kann auch so ausgeübt werden, dafs man das Sulfurirungsgemisch successive so lange mit Wasser und Eis verdünnt, als noch einheitliche Krystalle (unter dem Mikroskope erkennbar) der p-Säure ausgeschieden werden.

E. und H. Erdmann[3]) gewannen *p-Phenylendiaminmonosulfosäure* durch Oxydation von p-Phenylendiamin zu Chinondiimid und Addition von schwefliger Säure zu letzterem Körper, oder aber durch Einwirkung von Disulfit auf *Chinondichlordiimid*: I. $ClN{=}C_6H_4{=}NCl + 2NaHSO_3 + 2H_2O = HN{=}C_6H_4{=}NH + 2NaHSO_4 + 2HCl$ und II. $HN{=}C_6H_4{=}NH + NaHSO_3 = C_6H_3(NH_2)_2SO_3Na$. Die Oxydation des p-Phenylendiaminchlorhydrates geschieht in essigsaurer Lösung mit Dichromat. Nach Zusatz des Disulfits scheidet sich die Sulfosäure als krystallinischer Niederschlag ab. Bei Verwendung des Chinondichlordiimids wird die Umsetzung in wässeriger Flüssigkeit vorgenommen. Die freie Sulfosäure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, ihr leicht lösliches Natronsalz mit 4 Mol. davon.

Nach Kalle und Comp.[4]) erhält man eine neue α_1-β_1-β_4'-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 59 (Engl. Patent). — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 57 (D. R.-P. 57 391). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 624 (D. R.-P. 64 908) — [4]) Daselbst, S. 350 (D. R.-P. 62 634).

Naphtylamindisulfosäure, wenn man die Salze der α_1-β_1-α_2-β_2-Naphtylamintrisulfosäure [1]) mit Wasser unter Druck erhitzt. Beispielsweise erhitzt man das Kalksalz mit der fünffachen Menge Wasser acht Stunden lang auf 230°, filtrirt dann vom ausgeschiedenen Gyps ab und führt das Kalksalz in das *Natriumsalz* über. Letzteres krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in flachen Prismen; aus wässeriger Lösung wird es durch Kochsalz nicht gefällt. Das *Baryumsalz* bildet feine, auch in heifsem Wasser schwer lösliche Nadeln. Die freie Säure krystallisirt in Nadeln; die Lösung ihres Natronsalzes fluorescirt blaugrün. Erhitzt man die Säure mit 80 procentiger Schwefelsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure oder Wasser allein unter Druck, so entsteht die δ-Naphtylamin-β-sulfosäure (α_1-β_1-) von Clève [2]). Spaltet man die Amidogruppe aus der neuen Disulfosäure ab und schmilzt die entstehende Naphtalindisulfosäure mit Alkalien, so bildet sich das bei 186° schmelzende Dioxynaphtalin.

Nach L. Cassella und Co. [3]) erhält man beim Nitriren der Naphtalin-β-disulfosäure (2, 6.) mit Salpeterschwefelsäure eine *Dinitronaphtalin-β-disulfosäure*, welche bei der Reduction eine *Diamidonaphtalin-β-disulfosäure* liefert, der eine unlösliche Tetrazoverbindung entspricht. Letztere läfst sich in normaler Weise mit Azofarbstoffcomponenten vereinigen. Die freie Diamidosäure ist selbst in heifsem Wasser fast unlöslich; ihr *Natriumsalz* krystallisirt in Nadeln. Das *Kaliumsalz* ist leicht, das *Baryumsalz* schwer in Wasser löslich. Die Dinitrosäure erhält man auch durch weitere Nitrirung der Mononitronaphtalin-β-disulfosäure [4]), oder indem man das Ebert-Merz'sche Sulfurirungsgemisch [5]) direct nitrirt. In letzterem Falle wird die Säure von der gleichzeitig entstehenden *Dinitro-α-disulfosäure* durch Abfiltriren getrennt; man kann aber auch das Gemenge beider Säuren direct reduciren und aus der heifsen Lösung die freie Diamidonaphtalin-β-disulfosäure mit Salzsäure ausfällen.

---

[1]) JB. f. 1891, 2657. — [2]) JB. f. 1887, 1893. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 454 (D. R.-P. 61 174); Chemikerzeit. 1892, 536. — [4]) JB. f. 1884, 1377. — [5]) JB. f. 1876, 669, 673.

M. Lange[1]) beschrieb ein Verfahren zur Darstellung einer *Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure*. Wird danach die α-Naphtylendiaminsulfosäure[2]) acetylirt und die sich bildende, in Wasser leicht lösliche Acetylverbindung nach dem Ausfällen mit Kochsalz für sich erhitzt oder mit Mineralsäuren erwärmt, so entsteht unter Abscheidung von Wasser oder Essigsäure obige Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure, $C_{10}H_5(SO_3H)=[-NH-C(CH_3)=N-]$, welche antipyretische und antiseptische Eigenschaften besitzt. Diese Säure wird direct aus der α-Naphtylendiaminsulfosäure gewonnen, wenn man diese mittelst Acetylchlorid acetylirt.

Die chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin[3]) hat ein Verfahren zur *Darstellung von Dinitrosopiperazin* und Benutzung desselben zur *Gewinnung von Piperazin* angegeben. Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid oder Aethylenchlorid entstehende Gemenge von Basen[4]) enthält u. A. *Diäthylendiamin*, welches identisch ist mit Piperazin. Zur Trennung des Basengemenges versetzt man eine Lösung der Salze mit mehr als der theoretischen Menge Nitrit und erwärmt auf 60 bis 70°, wobei sich das Dinitrosopiperazin als blätterige Krystallmasse abscheidet. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich und krystallisirt daraus in Blättchen oder Spiefsen vom Schmelzpunkt 154°. In Alkohol ist es leicht löslich, schwerer in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Aether. Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure oder mit Reductionsmitteln entsteht daraus Piperazin, welches aus seinem Salze durch Destillation mit einem Alkali abgeschieden wird.

Dieselbe Fabrik[5]) hat gefunden, dafs das *Spermin* entgegen den Angaben von Ladenburg[6]) mit dem *Piperazin* identisch ist. Dasselbe läfst sich leicht darstellen durch Behandeln von Dinitroso-, Dinitro-, Trinitro-, Tetranitro-, Pentanitro-, Hexanitrodiphenyl- und -ditolylpiperazin mit Alkalien oder

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 185 (D. R.-P. 57942). — [2]) JB. f. 1886, 1582. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 300 (D. R.-P. 59222). — [4]) JB. f. 1890, 929. — [5]) Ber. (Ausz.) 1892, 301 (D. R.-P. 60547). — [6]) JB. f. 1888, 992: Identität von Spermin mit Piperazidin.

alkalischen Erden. Im Gegensatze zu der Behauptung Morley's [1]) spalten sich die erwähnten Verbindungen bei dieser Behandlung in Piperazin und nitrirte Phenole. Das *salzsaure Piperazin* zeigt alle Eigenschaften des *Sperminchlorhydrates*; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Spiefsen. Jodkaliumwismuthlösung erzeugt damit einen granatrothen Niederschlag und Pikrinsäure eine gelbe Fällung. Benzoylchlorid erzeugt die Dibenzoylverbindung vom Schmelzpunkte 191°.

Die chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin [2]) theilte ein Verfahren zur *Darstellung von p-Mononitrophenylhydrazin* mit. Danach wird p-Nitroanilin in die Diazoverbindung verwandelt, diese durch Natriumsulfit in das p-nitrodiazobenzolsulfosaure Salz übergeführt und durch Einwirkung von Natriumdisulfit bei 70° zu dem entsprechenden hydrazinsulfosauren Salz reducirt. Wird letzteres mit concentrirter Salzsäure übergossen, so entsteht das salzsaure p-Nitrophenylhydrazin. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wird das freie Hydrazin sofort sehr rein als gelbrother, krystallinischer Niederschlag durch Natriumacetat gefällt. Es schmilzt bei 155 bis 157°, krystallisirt aus Alkohol in orange- bis blaurothen Blättchen und löst sich in Wasser, Aether oder Benzol nur sehr schwer auf. Die *Monoacetylverbindung* schmilzt bei 199 bis 201°.

Nach einem Patente [3]) der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning gelingt die *Darstellung von symmetrischem Methyl- und Aethylphenylhydrazin* auf folgendem Wege: Das durch Kochen von Phenylhydrazin mit Ameisensäure erhaltene Formylphenylhydrazin wird in Xylollösung mit der berechneten Menge Natrium gekocht, wodurch sich ein Krystallbrei des im trockenen Zustande sehr explosiven *Natriumformylphenylhydrazins* ausscheidet; zu diesem Brei wird direct die berechnete Menge Jodalkyl hinzugefügt. Nach dem Verschwinden des letzteren, Filtriren und Abdestilliren des Xylols wird die Formylverbindung

[1]) JB. f. 1879, 447 f. — [2]) Ber. (Ausz,) 1892, 525 (D. R.-P. 62004). — [3]) Daselbst (Ausz.), S. 185 (D. R.-P. 57944).

mit Säuren oder Alkalien verseift und das Alkylphenylhydrazin aus alkalischer Lösung mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird dann filtrirt, der Aether durch Destillation im Wasserstoffstrome verjagt und das zurückbleibende Oel im Vacuum gereinigt. Das symmetrische Methylphenylhydrazin ist ein gelbliches, unter gewöhnlichem Druck bei 220 bis 230° siedendes Oel.

Nach Angabe derselben Farbwerke [1]) kann man zur Herstellung von *Phenyldimethylpyrazolon* [2]) an Stelle des Acetessigesters die β-halogenisirten Crotonsäuren (deren Ester oder Salze) mit Methylphenylhydrazin in wässeriger oder alkoholischer Lösung so lange erhitzen, bis das Hydrazin verschwunden ist. Nach dem Verjagen des Alkohols wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge versetzt und das ausfallende Antipyrin mit Aether aufgenommen. — Bei Anwendung des symmetrischen Aethylphenylhydrazins für Homologe wird das Verfahren in gleicher Weise ausgeführt.

Nach einem Verfahren derselben Farbwerke [3]) gelingt die *Darstellung von Acetylamido-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon* auf folgendem Wege: Beim Nitriren von Methylphenylpyrazolon mit Salpeter-Schwefelsäure wird ein *Nitroderivat* erhalten, das eine Nitrogruppe im Benzolkern besitzt, sowie, aus Alkohol umkrystallisirt, einen unscharfen Schmelzpunkt bei 218° zeigt. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, entsteht daraus ein *Amidoderivat*, das beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein *Diacetylderivat* von hervorragenden antipyretischen Eigenschaften liefert. Diese Verbindung krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 220°, welche in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Der Körper besitzt wahrscheinlich folgende Constitution:

$$C_6H_4(NHCOCH_3)-\underline{N-N=CH-CH(CO-CH_3)-C}O.$$

Dieselben Farbwerke [4]) liefsen sich die *Darstellung von Methylphenylpyrazoloncarbonsäure* [5]) patentiren. Danach wird Acetondicarbonsäure mit Phenylhydrazin in salzsaurer oder schwefelsaurer

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 593 (D. R.-P. 64 444). — [2]) JB. f. 1888, 1234. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 485 (D. R.-P. 61 794); Chemikerzeit. 1892, 654. — [4]) Ber. (Ausz.) 1892, 236 (D. R.-P. 59 126). — [5]) Vgl. JB. f. 1885, 2088.

Lösung behandelt. Unter Austritt von 2 Mol. Wasser bildet sich die neue Säure.

Nach einem Patente der Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis [1]) erhitzt man zur *Darstellung von p-Monoamidophenylbenzthiazol* eine Mischung von 100 kg p-Toluidin, 135 kg Anilin und 120 kg Schwefel während acht Stunden auf 190°, steigert hierauf die Temperatur (wobei der Anilinüberschuſs abdestillirt) bis auf 250° und erhält diese Temperatur etwa drei Stunden, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die Schmelze wird dann in heiſser Salzsäure aufgenommen und in verdünnte Alkalilösung gegossen, wobei sich die fast weiſse Base ausscheidet. Das p-Amidophenylbenzthiazol krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 154 bis 155°. Das bei 223° schmelzende *Acetylderivat* zeigt in alkoholischer oder in Benzollösung eine schöne violettblaue Fluorescenz. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man p-Nitrobenzoylchlorid auf Disulfür-o-amidophenylmercaptan einwirken läſst und den entstandenen Körper mit Zinn und Salzsäure reducirt.

G. N. Vis [2]) gab ein Verfahren an zur *Darstellung eines antipyretisch und antineuralgisch wirkenden Chinolinderivates, des o-Oxäthyl-ana-monoacetylamidochinolins.* Danach wird der Ester: o-Oxychinolinäthyläther [3]) durch Behandeln mit Salpetersäure in die *Mononitroverbindung* (Schmelzpunkt 128°) übergeführt, sowie durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das *Amidoderivat* (Schmelzpunkt 80°) verwandelt. Aus letzterem entsteht beim längeren Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid das o-Oxäthyl-ana-monoacetylamidochinolin. Dasselbe schmilzt bei 155°, löst sich in heiſsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer auf und ist in Alkohol wie verdünnten Säuren sehr leicht löslich.

G. A. Dahl [4]) erhielt ein Patent auf ein gleiches *antipyretisches* und *antineuralgisch wirkendes Chinolinderivat, das ana-*

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 507 (Französ. Patent 216 086). — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 301 (D. R.-P. 60 308). — [3]) JB. f. 1884, 777, 1368 f. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 59 (Engl. Patent).

Acetylamido-o-äthoxychinolin. Zur Darstellung dieses Körpers wird o-Oxychinolin in den Alkyl-(Aethyl-)Ester verwandelt [1]), dann nitrirt, wobei ein Mono- und ein Dinitroderivat erhalten wird, von welchem das erstere durch seine gröfsere Löslichkeit von dem Dinitroderivat getrennt werden kann. Das Mononitroderivat giebt bei der Reduction einen Amidokörper, welcher, mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, in das Acetylamido-o-äthoxychinolin übergeführt wird. Dieses neue Product bildet weifse Nadeln vom Schmelzpunkte 155°; es löst sich leicht in Alkohol, noch leichter in heifsem Wasser und besitzt schwach basische Eigenschaften, indem es sich leicht in Säuren auflöst. Die Salze mit Mineralsäuren werden schon bei Siedhitze zerlegt.

Nach einem Patente der Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis [2]) können durch Alkylirung von Cupreïn [3]) leicht *Chinin*, *Chinäthylin* oder *Chinopropylin* gewonnen werden. Zur Herstellung von Chinin erhitzt man in einem Druckkessel eine Lösung von 3,1 kg Cupreïn mit 0,25 kg Natrium in 30 kg Methylalkokol unter Hinzufügen von 1 kg Methylbromid 10 Stunden hindurch auf 120 bis 130°. Man destillirt dann den Alkohol ab und verdampft den Rückstand zur Trockne. Dem neuen Rückstande wird das unveränderte Cupreïn mit Natronlauge und dann das Chinin mit Aether entzogen. — Das Methylbromid kann durch Methylchlorid, Methyljodid, Methylnitrat oder Methylsulfat ersetzt werden. Das Jodmethylat des Chinins ist aus alkoholischer Lösung mit Wasser nicht fällbar. Ersetzt man bei obigem Verfahren das Methylbromid durch 1,15 kg Aethylbromid oder die Ester des Propylalkohols und den Methylalkohol durch Aethylalkohol, so resultiren *Aethylcupreïn (Chinäthylin)* oder *Propylcupreïn (Chinopropylin)*. Das Chinäthylin wird aus saurer Lösung durch verdünnte Natronlauge in Form blauer, amorpher, in Wasser und Aether leicht

---

[1]) JB. f. 1884, 777, 1368 f. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 625 (D. R.-P. 61832); Chemikerzeit. 1892, 257 (Französ. Patent 213190). — [3]) JB. f. 1885, 1710 ff.

löslicher Flocken vom Schmelzpunkte 160° gefällt. Dessen basisches *Sulfat* $(C_{19}H_{21}N_2O{-}OC_2H_5)_2SO_4H_2 . H_2O$ löst sich in kochendem Wasser sehr leicht auf; in Wasser von 15° werden davon 397 Thle. gelöst. Das neutrale Sulfat bildet leicht lösliche Prismen vom Schmelzpunkte 163°. Das *Chinopropylin* bildet ein hartes mikrokrystallinisches Harz vom Schmelzpunkte 164°; sein basisches *Sulfat* krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Diese Aether des Cupreïns zeigen in verdünnter, schwefelsaurer Lösung blaue Fluorescenz.

E. Jungfleisch[1]) berichtete über die *Fabrikation von Chininsulfat*, sowie über die Höhe und den Werth der in den letzten Jahren eingeführten Chinarinden.

M. Freund und M. Heine[2]) haben ein Verfahren zur *Darstellung von Alkylhydrastamiden (Methyl-, Aethyl-* und *Allylhydrastamid)*, sowie von *Alkylnarcotamiden (Methyl-* und *Aethylnarcotamid)* angegeben. Danach werden die Alkylhalogenadditionsproducte des Hydrastins und Narcotins in alkoholischer Lösung mit wässerigem Ammoniak bis zur Ausscheidung der Amide erhitzt. Hierbei können die Alkylhalogenadditionsproducte der genannten Alkaloïde auch durch die Alkylhydrastine und Alkylhydrasteïne[3]) oder durch die entsprechenden Narcotinverbindungen[4]), endlich auch durch die Alkylhydrastinalkoholate und die Alkylnarcotinalkoholate[5]) ersetzt werden; ferner kann an Stelle des Ammoniaks auch ein primäres Amin der Fettreihe verwendet werden. Die erhaltenen Amide sind schön krystallisirende, einsäurige Basen, welche durch Einwirkung starker Alkalilaugen oder Säuren unter Verlust von Wasser in die *Alkylhydrastimide*, beziehungsweise *Alkylnarcotimide* übergeführt werden können. Diese Imide sind gelbe, gut krystallisirende Verbindungen; sie dürften als Arzneimittel Verwendung finden.

G. Zierold[6]) beschrieb ein Verfahren zur *Darstellung von mono- und dialkylirten p-Amidophenyloxytrichloräthanen*. Danach

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 15, 178 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 234 (D. R.-P. 58 394). — [3]) JB. f. 1890, 2065 ff. — [4]) Pseudonarceïn, Homopseudonarceïn, JB. f. 1890, 2067. — [5]) Daselbst. — [6]) Ber. (Ausz.) 1892, 456 (D. R.-P. 61 551); Zeitschr. angew. Chem. 1892, 191.

gelingt die Einwirkung von Chloralhydrat auf die Derivate des Anilins [1]) am besten ohne ein Condensationsmittel, jedoch in Gegenwart von Chloralanhydrid und Phenol als Verdünnungsmittel. Man löst beispielsweise 14 Thle. *Chloralhydrat* in 9 Thln. Phenol und läfst in diese Mischung 12 Thle. *Dimethylanilin* einfliefsen. Nach 24 Stunden beginnt die Krystallisation. Man reinigt das Condensationsproduct durch Umkrystallisiren aus verdünnter heifser Salzsäure und erhält derart das *salzsaure Salz* des *Dimethyl-p-amidophenyloxytrichloräthans.* Beim Erwärmen der p-Amidophenyloxytrichloräthane mit 26 procentiger Natronlauge spaltet sich Chloroform ab, und es entstehen die entsprechenden p-Amidobenzaldehyde.

Nach Angabe der Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main [2]) erhält man ein durchaus einheitliches *Triamidotri-o-tolylcarbinol* auf zweierlei Art. Man kann zu diesem Zwecke entweder *Diamidoditolylmethan* mit o-Toluidin, oder die Formaldehydverbindung des o-Toluidins mit o-Toluidin in Gegenwart eines starken Ueberschusses von salzsaurem o-Toluidin der Einwirkung oxydirender Agentien, wie Nitrobenzol und Eisensalzen, unterwerfen. An Stelle des Diamidoditolylmethans kann man mit gleichem Erfolge alle jene Verbindungen anwenden, welche beim Erhitzen mit salzsaurem o-Toluidin das Diamidoditolylmethan liefern, wie Anhydroformaldehydanilin, -o-toluidin, -p-toluidin, -xylidin, -naphtylamin, Diamidodiphenylmethan und Diamidophenyltolylmethan.

E. Täuber [3]) hat gefunden, dafs diejenigen p-Oxyazosulfosäuren, welche in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe nitrirt sind, sich durch Einwirkung von Ammoniak unter Druck in die *Nitroamidoazosulfosäuren* umwandeln lassen, wobei die Hydroxylgruppe durch eine Amidogruppe ersetzt wird. Die Herstellung der *m-Mononitro-p-oxyazosulfosäuren* gelingt am leichtesten durch Auflösen der p-Oxyazosulfosäuren in Schwefelsäure von 66° Bé.

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 1295; f. 1886, 818 f.; f. 1887, 893 ff.; f. 1888, 1074 f. — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 257 (D. R.-P. 59 775). — [3]) Daselbst (Ausz.), S. 532 (D. R.-P. 61 571).

und Eintragen von Kalisalpeter bei einer zwischen 10 und 20° liegenden Temperatur. Zur Ueberführung in die Nitroamidoazosulfosäuren werden die Nitrooxyazosulfosäuren mit der dreifachen Gewichtsmenge 25 procentigen Ammoniaks in Autoclaven 16 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle des neuen Ammoniumsalzes werden durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure in die freie Sulfosäure umgewandelt. Man kann nach diesem Verfahren die aus Phenol und Sulfanilsäure, Metanilsäure, Anilindisulfosäure, o-Toluidinsulfosäure (CH_3 in 1, NH_2 in 2), p-Toluidinsulfosäure (1, 4, 3), p-Toluidinsulfosäure (1, 4, 2), Xylidinsulfosäure, Benzidin-o-disulfosäure und Amidoazobenzolsulfosäure erhaltbaren Oxyazosulfosäuren in die entsprechenden m-Nitro- beziehungsweise m-Nitro-p-Amidoazoverbindungen überführen. Die letzteren Verbindungen sind schon an und für sich brauchbare Farbstoffe; besonders werthvoll sind sie jedoch als Ausgangsmaterialien zur Herstellung neuer *Disazofarbstoffe.*

J. Passy[1]) hat Untersuchungen über den *Geruch* der *Alkohole* der Fettreihe angestellt. Die Stärke des Geruches wächst regelmäfsig mit dem *Molekulargewicht*, die Qualität des Geruches hängt von der chemischen Constitution des Alkohols ab.

Mercklin und Lösekann[2]) haben ein Verfahren zur *Darstellung von Chlormethylalkohol und Oxychlormethyläther* angegeben. Diese Verbindungen bilden sich unter verschiedenen Bedingungen, wenn man Formaldehyd mit Chlorwasserstoff zusammenbringt. Das Reactionsproduct besteht aus zwei verschieden schweren, durch fractionirte Destillation trennbaren Flüssigkeiten; die specifisch schwerere Flüssigkeit enthält hauptsächlich Chlormethylalkohol, $CH_2Cl(OH)$, der im reinen Zustande zwischen 160 und 170° siedet, sich mit Wasser, in dem er untersinkt, nur langsam zersetzt und auch von Barytwasser nur langsam angegriffen wird. Während dieser Chlormethylalkohol in höchst concentrirter Salzsäure noch untersinkt, schwimmt der gleichzeitig gebildete Oxychlormethyläther, $CH_2Cl{-}O{-}CH_2OH$, auf der Säure. Beide Sub-

---

[1]) Compt. rend. **114**, 1140. — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 92 (D. R.-P. 57621).

stanzen destilliren in reinem Zustande unzersetzt; der wasserhaltige Chlormethylalkohol scheidet jedoch bei der Destillation etwas Trioxymethylen ab. Zur technischen Trennung destillirt man im Chlorwasserstoffstrome. Auch der Ester ist schwerer als Wasser. Der Dampf beider Verbindungen ist entzündlich und brennt mit grüngesäumter Flamme. Amerikanisches oder französisches Terpentinöl entzieht dem Gemenge den überschüssig beigemengten Chlorwasserstoff quantitativ und löst beide Substanzen auf. In Schwefelsäure lösen sich beide Körper nicht leicht und ohne Zersetzung auf; dagegen werden die neuen Substanzen leicht von flüssigen Kohlenwasserstoffen ohne Zersetzung aufgelöst. Stoffe, welche Hydroxylgruppen oder Ammoniakreste enthalten, insbesondere aber metallorganische Verbindungen reagiren leicht und glatt mit den neuen Fettkörpern.

Die Farbenfabriken vormals F. Bayer u. Comp. in Elberfeld [1]) haben ein Verfahren zur *Darstellung von Alkylkresoljodiden* angegeben [2]). Diese Substanzen sollen als Ersatz des Jodoforms zu pharmaceutischen Zwecken dienen. Die hierzu nothwendigen alkylsubstituirten Kresole werden durch Erhitzen von Kresolen mit den entsprechenden Alkoholen und Chlorzink dargestellt, sowie durch Lösen in Natronlauge, Ausscheiden mit Säure und fractionirte Destillation gereinigt. Derart wurden erhalten *Methyl-o-kresol*, *n-Propyl-m-kresol*, *p-Isobutyl-o-kresol*, *Aethyl-o-kresol* (Siedepunkt 220°), *n-Propyl-o-kresol* (Siedepunkt 231°), *Isoamyl-o-kresol* (Siedepunkt 256 bis 258°) und *Isoamyl-m-kresol* (Siedepunkt 246 bis 248°). Die vier letzten Substanzen bilden dicke, ölige Flüssigkeiten. Zur Gewinnung ihrer Jodide werden die alkylsubstituirten Kresole in Natronlauge gelöst und mit Jodlösung oder Jodkaliumlösung nebst Javelle'scher Lauge versetzt; es scheiden sich dann sofort die gelben bis gelbbraunen Jodide ab, welche in Wasser und Alkalien unlöslich sind. Folgende Tabelle enthält die Eigenschaften der einzelnen Körper:

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 218 (D. R.-P. 61 575). — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2281 (Aristol).

	Farbe	Schmelzpunkt	Löslichkeit
Methyl-o-kresoljodid	Gelbgrau	Beginnt wenig oberhalb 80° zu schmelzen.	Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Essigäther und Olivenöl, schwer löslich in Ligroïn.
Aethyl-o-kresoljodid	Hellbraun	Beginnt bei 70° zu schmelzen.	Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Olivenöl, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn.
n-Propyl-o-kresoljodid	Gelb	Beginnt zwischen 60 und 70° zu schmelzen.	Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Essigäther und Olivenöl, schwer löslich in Ligroïn.
Isoamyl-o-kresoljodid	Gelb	Schmilzt zwischen 60 und 70°.	Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Olivenöl.
n-Propyl-m-kresoljodid	Braun	Schmilzt gegen 110° und nimmt gleichzeitig hellere Farbe an.	Leicht löslich in Aether, Benzol, Essigäther und Olivenöl, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn.
Isoamyl-m-kresoljodid	Rothbraun	Beginnt gegen 90° zu schmelzen, wobei es hellgelb wird.	Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Essigäther, Ligroïn und Olivenöl, schwer löslich in Alkohol.

Dieselben Fabriken[1]) haben gefunden, dafs auch die *Jodoxylderivate der Phenole*[2]) sich leicht darstellen lassen, wenn man ein Gemisch der Lösungen von Phenolalkalien und Jodalkalien der Elektrolyse unterwirft (auf 1 Mol. Phenol nimmt man 1, 2, 3 oder 4 Mol. Jodalkali, je nachdem das Phenol 1, 2, 3 oder 4 Atome Jod absorbirt). Beispielsweise werden

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1524 (D. R.-P. 64405). — [2]) D. R.-P. 49739, 52828, 52833, 53752, 56830.

30 Thle. Thymol, 8 Thle. Natriumhydroxyd und 70 Thle. Jodkalium in 2000 Thln. Wasser gelöst und elektrolysirt. Das *jodoxylirte Thymol* scheidet sich an der positiven Elektrode ab und füllt nach mehrstündiger Einwirkung des Stromes das Gefäfs ganz aus. In gleicher Weise erhält man aus Jodkalium und den Natriumverbindungen von *β-Naphtol*, *Phenol*, *Resorcin*, *Salicylsäure*, *Kresotinsäure*, *Carvacrol*, *p-Isobutylphenol*, *p-Isobutyl-m-kresol*, *p-Isobutyl-o-kresol*, *Methyl-o-kresol*, *Aethyl-o-kresol*, *n-Propyl-o-kresol*, *Isoamyl-o-kresol*, *n-Propyl-m-kresol* oder *Isoamyl-m-kresol* die entsprechenden *Jodderivate.*

Nach Kohler[1]) wird zur *Darstellung von Pikrinsäure* eine Mischung von 100 Thln. Phenol und 100 Thln. englischer Schwefelsäure auf 80° erhitzt, um Phenolsulfosäure zu erhalten. In die erkaltete Lösung bringt man nach und nach 192 Thle. gepulverten, trockenen Natronsalpeter; unter langsamer Steigerung der Temperatur bis 140° bildet sich die Phenolnitrosulfosäure. Nach dem Abkühlen auf 80 bis 90° werden noch 148 Thle. Natronsalpeter und 320 Thle. Wasser hinzugefügt; schliefslich erwärmt man langsam bis 140° und erhält diese Temperatur während zwei Stunden. In der resultirenden Mischung hat man nur noch die gebildete Pikrinsäure von der Schwefelsäure und dem Natriumdisulfat zu trennen.

A. Baur[2]) hat ein weiteres Patent auf die *Herstellung von künstlichem Moschus*[3]) genommen. Er fand, dafs alle Trinitroderivate der allgemeinen Formel $C_6H(NO_2)_3(C_nH_{2n+1} = C_4H_9$ oder C_5H_{11} oder $C_3H_7)$ moschusartig riechen, und dafs auch jene Verbindungen, in welchen das letzte Wasserstoffatom des Benzols beispielsweise durch eine ätherificirte Hydroxylgruppe ersetzt ist, Riechstoffe sind. Insbesondere sind hier zu nennen die Nitroderivate der butylirten, propylirten, amylirten m-Kresoläther und der vor der Butylirung in der Metastellung alkylsubstituirte Phenoläther. Man erwärmt beispielsweise 1 kg m-Kresolmethyl-

[1]) Chemikerzeit. 1892, 385 (Französ. Patent 215 881). — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 654 (D. R.-P. 62 362); Zeitschr. angew. Chem. 1892, 302 (Patent). — [3]) JB. f. 1890, 919.

äther und 500 g Isobutylchlorid mit 60 g Aluminiumchlorid während 24 Stunden am Wasserbade und trennt die entstandenen Producte durch fractionirte Destillation. Der erhaltene, bei 222 bis 224° siedende Ester wird langsam in 6 bis 10 Thle. rauchende Salpetersäure eingetragen und das durch Eiswasser abgeschiedene feste Nitroproduct aus Alkohol umkrystallisirt.

Nach einem Patente der Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp.[1]) kann man das *Methyl-* und das *Aethylphenacetin*[2]) leicht im reinen Zustande durch Acetyliren von p-Methyl- oder p-Aethylphenetidin mittelst Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhalten. Das Reactionsproduct wird mit Alkohol behandelt und nach dem Abdestilliren des Essigäthers im Vacuum destillirt. Das reine *Aethylphenacetin* schmilzt bei 34,5°, siedet bei 298° und ist ein vollkommen neutraler Körper (bildet also keine Salze). — Einem weiteren Zusatzpatente derselben Farbenfabriken[3]) zufolge kann man zur Darstellung von *Methyl-* oder *Aethylphenacetin*, vom *p-Acetylamidophenol* ausgehend, dasselbe in Xylollösung mittelst Natrium in seine *Dinatriumverbindung* verwandeln und diese mit Alkylhaloïden in Wechselwirkung bringen.

J. D. Riedel[4]) brachte als neuen, ganz unschädlichen *Süfsstoff das p-Phenetolcarbamid*, $NH_2-CO-NH-C_6H_4-O-C_2H_5$[5]), und zwar unter dem Namen *Dulcin* in den Handel, nachdem es Ihm gelungen war, das Präparat in leichter Weise aus p-Phenetidin zu gewinnen.

J. Berlinerblau[6]) beschrieb ein *Verfahren zur Darstellung von p-Phenetol- und p-Anisolcarbamid.* Danach bildet Phosgen (1 Mol.) mit p-Phenetidin (2 Mol.) eine intermediäre *Verbindung* $(C_2H_5O)C_6H_4NH(COCl)$, welche beim Behandeln mit Ammoniak das p-Phenetolcarbamid liefert. Um die Bildung des disubstituirten Harnstoffs zu vermeiden, mufs man in der Kälte und in verdünnter Lösung arbeiten. Mit p-Anisidin erhält man nach

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 56 (D. R.-P. 57 337). — [2]) JB. f. 1891, 2640. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 56 (D. R.-P. 57 338). — [4]) Chemikerzeit. 1892, 1616. — [5]) Berlinerblau, JB. f. 1884, 977. — [6]) Ber. (Ausz.) 1892, 824 (D. R.-P. 63 485).

dem gleichen Verfahren das p-Anisolcarbamid. Beide Substanzen sollen als *Süfsstoffe* dienen.

Nach einem Patente der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]) erhält man *Eugenolessigsäureamid*, indem man die aus Eugenolnatrium und Monochloressigsäure gewonnene Eugenolessigsäure mit Alkohol und Schwefel- oder Salzsäure in den *Eugenolessigsäure-Aethyläther* überführt und diesen mit starker alkoholischer oder wässeriger Ammoniaklösung behandelt. Das Amid krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 110°. Dasselbe besitzt anästhesirende wie antiseptische Eigenschaften und soll in der Wundbehandlung Anwendung finden.

Nach einem von Haarmann und Reimer[2]) angegebenen *Verfahren* erhält man *Isoëugenol*, wenn man Eugenol in einer Lösung von höher als 95° siedenden Alkoholen mit Alkalihydrat bei gewöhnlichem Druck erhitzt oder mit methyl- oder äthylalkoholischer Alkalilauge unter Druck bei 130 bis 140° erwärmt. Z. B. wird ein Gemenge von 500 g Eugenol, 1250 g Kaliumhydroxyd und 2500 g Amylalkohol 16 bis 24 Stunden lang am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abtreiben des Amylalkohols im Dampfstrome kann aus dem Rückstande das Isoeugenol mittelst Schwefel- oder Salzsäure als Oel abgeschieden und nach dem Waschen mit Wasser durch Destillation gereinigt werden. Das reine Product siedet bei 258 bis 262°.

Dieselben[3]) gaben ein Verfahren zur *Darstellung von monomolekularen Säurederivaten des Isoëugenols* an. Wird danach im letzteren in der Phenolhydroxylgruppe das Wasserstoffatom durch einen Rest einer organischen Säure (wie der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure) ersetzt, so entstehen Säurederivate, die bei der Oxydation, neben Vanillinsäure und anderen Producten, Vanillin ergeben. Diese Säurederivate werden aus Isoëugenol mittelst der Säureanhydride er-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 711 (D. R.-P. 65 393). — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 94 (D. R.-P. 57 808). — [3]) Daselbst (Ausz.), S. 93 (D. R.-P. 57 568).

halten; oder man gewinnt sie durch Schütteln der Alkalisalze des Isoëugenols in alkalischer Lösung mit den Chloriden organischer Säuren. Läſst man jedoch beispielsweise die Chloride der letzteren Säuren direct auf Isoëugenol einwirken, so bilden sich polymere Verbindungen, welche zur Darstellung von Vanillin ungeeignet sind. *Benzoylisoëugenol* schmilzt bei 103 bis 104°, das *Acetylisoëugenol* bei 79 bis 80°.

Nach Denselben[1]) entstehen bei der *Oxydation von Aceteugenol oder von Acetisoëugenol* neben *Vanillin*[2]) stets gröſsere oder geringere Mengen von *Vanilloylcarbonsäure*, $C_6H_3(OH, OCH_3, COCO_2H)$. Die Trennung beider Substanzen gelingt: 1. Indem man die ätherische Lösung dieser Verbindungen mit Wasser schüttelt, in welchem ein Carbonat gelöst oder suspendirt ist, wobei die Säure als Salz in die wässerige Lösung übergeht; oder 2. indem man eine concentrirte, wässerige Lösung der Doppelverbindungen von saurem schwefligsaurem Natron mit Vanillin und Vanilloylcarbonsäure fractionirt mit Alkohol fällt, wobei die Doppelverbindung der Säure zuerst ausgeschieden wird. Die aus ätherischer Lösung gewonnene Säure wird in luftverdünntem Raume bei etwa 50° getrocknet, dann aus Benzol umkrystallisirt, und kann so in wasserhellen Prismen, welche Krystallbenzol enthalten, erhalten werden. Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 133 bis 134°; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn. Sie ist als α-Ketonsäure gegen Wasser, Alkalien und Säuren ziemlich beständig, zerfällt aber beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt glatt in Vanillin und Kohlensäure.

Nach J. Bertram[3]) entsteht bei der Einwirkung molekularer Mengen der Halogenverbindungen des Methyls oder der methylschwefelsauren Salze auf die Dimetallverbindungen des *Protocatechualdehyds* die Natriumverbindung des *Vanillins*[4]) (m-Methyl-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 436 (D. R.-P. 62 533); Chemikerzeit. 1892, 1159 (D. R.-P. 63 027). — [2]) Vgl. JB. f. 1874, 519; f. 1875, 482; f. 1876, 485; f. 1878, 447. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 403 (D. R.-P. 63 007); Chem. Soc. Ind. J. 11, 58 (Engl. Patent). — [4]) JB. f. 1871, 816; f. 1874, 520; f. 1875, 482; f. 1876, 485; f. 1878, 447.

äther des Protocatechualdehyds), während bei der Einwirkung der gleichen Methylverbindungen auf die Monometallverbindungen jenes Aldehyds dagegen *Isovanillin*[1]) (p-Methyläther) gebildet wird. Ebenso entsteht Vanillin bei der Einwirkung von Natriummethylat auf den Monoacetprotocatechualdehyd, während Isovanillin auf gleichem Wege aus dem Diacetprotocatechualdehyd gewonnen werden kann.

L. Rohrmann[2]) liefs sich ein Verfahren zur *Herstellung von hochprocentiger Essigsäure* patentiren. Danach werden die unreinen aus einem Acetat und Schwefelsäure oder sonstwie erhaltenen Essigsäuredämpfe im Gegenstrome in einen eigens hierzu construirten Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurm[3]) mit Flüssigkeiten (Schwefelsäure und Chromsäure) in Berührung gebracht, welche sowohl wasserentziehend als auch gleichzeitig oxydirend auf die Dämpfe wirken.

J. F. V. Isaac[4]) hat im Laboratorium von Crofs und Bevan Untersuchungen über die *Bildung von Essigsäure aus Cellulose und anderen Kohlenhydraten* ausgeführt und ist zu folgenden Schlüssen gelangt: 1. Die complexen Kohlenhydrate (Saccharocellulosen) zerfallen schliefslich unter Einwirkung der Alkalien bei hoher Temperatur in Körper mit niedrigerem Molekulargewicht; die Essigsäure ist ein Hauptproduct dieser Zersetzung. 2. Das Auftreten der Essigsäure bei niedrigen Temperaturen zeigt die Gegenwart von CH_2–CO–-Gruppen an; es scheint, dafs die Bildung dieser Säure eher die Folge einer Auflösung des Moleküls ist als das Product einer heftigen Oxydation von Alkoholgruppen. 3. Beobachtungen über Körper von bekannter Zusammensetzung zeigen an, dafs dieser Zerlegung der Cellulose durch die Alkalien die Bildung von Milchsäurederivaten vorangehe.

A. Naquet[5]) gab ein Verfahren zur *Herstellung von Weinsäure* aus Stärke, Dextrin oder Fruchtzucker an, welches im

[1]) JB. f. 1883, 974. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 280 (D. R.-P. 61 754). — [3]) JB. f. 1889, 2649. — [4]) Chem. News 66, 39; Chem. Soc. Ind. J. 11, 966. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 527 (D. R.-P. 64 401).

Wesentlichen auf der Einwirkung von (150 Thln.) Kalisalpeter und Schwefelsäure von 51 bis 52° (Kammersäure, 270 Thln.) auf Stärkemehl (100 Thle.) in Gegenwart von Wasser (500 Thln.) bei 100° und schliefsliche Neutralisation mit Calciumcarbonat beruht, wobei besondere Rücksicht auf die eventuelle Bildung von Oxalsäure genommen werden mufs. Die Schwefelsäure scheint zunächst eine *Sulfosäure*, $C_6H_{12}SO_9$, *des Fruchtzuckers* zu bilden. Die bei dem Verfahren einzuhaltenden Vorsichtsmafsregeln wurden genau beschrieben.

Nach V. Oliveri[1]) benutzt man in Sicilien bei der *Herstellung von Calciumcitrat* zur Neutralisation des Citronensaftes einen Kalkstein, welcher Magnesia, Natron und Kali enthält, wodurch Verluste an Citronensäure entstehen. Er empfahl, anfangs dem Kalkstein die den übrigen fremden Basen entsprechende Menge Salzsäure hinzuzufügen und dann erst die Neutralisation mit Citronensaft vorzunehmen.

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[2]) modificirten das Verfahren zur *Darstellung von Camphocarbonsäure* von Baubigny[3]) dahin, dafs Sie die Natriummenge vermehrten und, ohne zu erhitzen, direct Kohlensäure einleiteten.

Nach einem Patente[4]) derselben Farbwerke kann man das *Verfahren zur Herstellung des Acetondioxalsäure-Aethyläthers*[5]) dahin abändern, dafs man zunächst nach dem früheren Verfahren das Natriumsalz des Acetonmonooxalsäureäthers, $CH_3-CO-CHNa-CO-CO_2C_2H_5$, darstellt und auf dieses dann in der Wärme Oxalsäureäther und Natriumäthylat einwirken läfst. Durch Eintragen des Reactionsproductes in Salzsäure scheidet sich der Acetondioxalsäureäther ab. Wird letzterer in rauchender Salzsäure gelöst und die Lösung am Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt *Chelidonsäure*, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt werden kann. — Der

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 5. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1321 (D. R.-P. 63 534). — [3]) JB. f. 1868, 498. — [4]) Ber. (Ausz.) 1892, 94 (D. R.-P. 57 648). — [5]) Vgl. JB. f. 1888, 2710.

Acetondioxalsäureäther giebt mit Hydrazinen *Pyrazolone*[1], mit wasserentziehenden Mitteln *Pyrone* und mit Ammoniak oder Ammoniakderivaten *Pyridone.*

P. W. Hofmann[2]) schlug zur *Darstellung reiner Salicylsäure* vor, die rohen Salicylsäurelaugen zu erwärmen und so lange Zinnchlorürlösung hinzuzufügen, bis die sich abtrennende Flüssigkeit wasserhell geworden sei. Nach dem Trennen der letzteren von dem Bodensatze wird aus ihr die Salicylsäure einfach mit Salzsäure ausgeschieden.

Nach F. v. Heyden Nachfolger[3]) gewinnt man *o-Oxydiphenylcarbonsäure*, wenn man 160 kg o-Oxydiphenyl mit 40 kg Aetznatron und Wasser zur Trockne verdampft, sowie den Rückstand mit Kohlensäure unter Druck auf 100 bis 220° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt; es entsteht ein dicker Niederschlag der neuen Säure. Letztere schmilzt bei 180° und dient als Antisepticum oder zur Herstellung von Farbstoffen.

Nach Angabe des Vereins für chemische Industrie[4]) kann man *Fettsäureanhydride* erhalten, wenn man ein entwässertes fettsaures Salz unter Abkühlen mit Sulfurylchlorid mischt und das Gemisch der Destillation unterwirft. Man nimmt auf je 6 Mol. Salz eines einwerthigen Metalles 2 Mol. Sulfurylchlorid oder auf 2 Mol. Salz eines zweiwerthigen Metalles 1 Mol. Sulfurylchlorid. Am besten eignen sich die Alkalisalze. Geringe Mengen entstandenen Säurechlorids kann man durch Rectification über das betreffende Natriumsalz entfernen. Zur Gewinnung der *Säurechloride* nimmt man auf 1 Mol. Sulfurylchlorid 2 Mol. Salz eines einwerthigen, oder 1 Mol. eines zweiwerthigen Metalles. Das Sulfurylchlorid läfst sich auch zur Herstellung *gechlorter Säuren* benutzen; man erhitzt hierzu die betreffende Säure mit dem Chlorid im Verhältnifs gleicher Moleküle am Rückflufskühler und unterwirft das Product der Destillation.

---

[1]) JB. f. 1888, 1567. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 657 (D. R.-P. 65 131). — [3]) Daselbst, S. 151 (D. R.-P. 61 125). — [4]) Daselbst, S. 409 (D. R.-P. 63 593).

R. Kayser und T. Weigle [1]) beschrieben *Darstellung, Eigenschaften*, *Constitution* und *Verwendung des Saccharins* [2]). Hieraus ist nur zu erwähnen, dafs das Saccharin des Handels etwas p-Sulfaminbenzoësäure und o-Sulfaminbenzoësäure, sowie Aschenbestandtheile enthält, wodurch sein Schmelzpunkt innerhalb weiter Grenzen schwankt.

C. Fahlberg [3]) trennte nunmehr die beiden, im *Rohsaccharin* [4]) vorfindlichen, isomeren Anhydrosulfaminbenzoësäuren (o- und p-Säure) auf Grund der Beobachtung, dafs die o-Säure gröfsere Verwandtschaft besitzt zu den Alkalien und alkalischen Erden als die p-Säure. Aus der Lösung der Salze fällen ungenügende Mengen stärkerer Säuren nur die p-Säure aus. Ebenso wird aus dem Gemenge der Säuren durch ungenügende Mengen eines Alkalis nur die o-Säure gelöst.

Explosive Körper; Zündmassen.

C. F. Budenberg und W. E. Heys [5]) beschrieben die *Gefahren bei der Anwendung stark comprimirter Gase*. Danach befindet sich in den zur Aufbewahrung der Gase dienenden Stahlcylindern zwischen den Ventilen ein Luftraum; tritt in den letzteren plötzlich Gas ein, so erhöht sich der Druck und es findet Erwärmung statt, wodurch eine Explosion bewirkt werden kann. Eine andere Ursache der Explosion von Sauerstoff enthaltenden Cylindern kann in kleinen Mengen Oel liegen, welche von der Prüfung derselben mit Oeldruckapparaten herrühren.

B. Lean und W. A. Bone [6]) haben Untersuchungen über die Producte der *Explosion von Aethylen mit weniger als dem gleichen Volumen Sauerstoff* angestellt, wobei Sie fanden, dafs selbst beim Variiren der verwendeten Sauerstoffmenge (70 bis 96,5 Vol.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 447. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 2098 f. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 592 (D. R.-P. 64 624). — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 2098 f. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 319. — [6]) Chem. News 66, 92.

Sauerstoff auf 100 Vol. Aethylen) stets, neben Kohlenoxyd, Wasserstoff und etwas Kohlensäure, in gewissen Mengen Grubengas und Acetylen auftraten. Zur Erklärung dieser Thatsache wurde angenommen, dafs sich zunächst aus Aethylen und Sauerstoff Kohlenoxyd und Wasserstoff bilde, dafs das Grubengas dann durch Zersetzung von Aethylen unter Abscheidung von Kohlenstoff oder aus Aethylen durch unvollständige Oxydation neben Kohlenoxyd entstehe, und dafs schliefslich der frei gewordene Kohlenstoff sich mit dem entstandenen Wasserstoff zu Acetylen vereinige.

Dieselben[1]) haben eine neue Methode zur ***Messung des bei Gasexplosionen erzeugten Druckes*** angegeben. Sie liefsen die Explosionen in einem Gefäfse aus Blei von 2 Litern Inhalt vor sich gehen. Dieses Gefäfs war mittelst eines Stahlhahnes mit einem geschlossenen, ein Gas enthaltenden Glasrohre von 10 bis 25 ccm Inhalt verbunden. Im Momente der Explosion wurde der Hahn geöffnet und eine photographische Aufnahme gemacht. Zur Berechnung des Druckes wurde die Formel von Rankline: $P' = P\left(\frac{V}{V'}\right)^k$ benutzt.

M. Georgi[2]) empfahl zur ***Verhütung von Kohlenstaubexplosionen*** in Gruben die Verwendung von ***Roburit***[3]) und ***Kohlencarbonit*** zu den Sprengarbeiten, welche Sprengmittel nur selten bei der Explosion eine Flamme sehen lassen. Kohlencarbonit ist ein Nitroglycerinsprengstoff, dem so viel Kohlenstoffträger beigemengt sind, dafs bei der Explosion weder freier Sauerstoff, noch Kohlenoxyd, sondern nur Kohlensäure und Wasserdampf entwickelt wird. Die Anwendung des ***Securits***[4]) beschränkt sich auf harte, verkieselte Kohle oder auf festeres Nebengestein. Bei Anwendung einer gründlichen Wasserbesprengung mittelst einer Brause vor der Sprengung läfst sich selbst Schwarzpulver verwenden.

T. L. Phipson[5]) besprach, angeregt durch einen von

---

[1]) Chem. News 66, 101. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 136. — [3]) JB. f. 1888, 2721. — [4]) Daselbst. — [5]) Chem. News 65, 75.

A. Merry beobachteten Fall, die möglichen Ursachen der *Explosion von mit Natrium gefüllten Flaschen.*

Noble [1]) hat den *von einigen neueren Explosivstoffen [Kieselpulver, Amidpulver, Ballistit* [2]) und *Cordit* [3])] bei der Explosion *entwickelten Druck* gemessen.

B. Wehrhahn [4]) schrieb einen Bericht über *Neuerungen in der Schiefs- und Sprengtechnik*, welcher jedoch nur Bekanntes enthielt.

O. Mühlhäuser [5]) hat Untersuchungen über die *höheren Salpetersäureester der Stärke* ausgeführt. Zur Herstellung von *Tetranitrostärke*, $C_{12}H_{16}O_6(ONO_2)_4$, rührt man 40 g bei 100° getrockneter Stärke innerhalb einer halben Stunde in 400 g Salpetersäure von 1,501 spec. Gewicht ein. Nach mehrtägigem Stehen giefst man unter Umrühren in kaltes Wasser, wobei sich ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag der Tetranitrostärke absetzt, der filtrirt, mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Sodalösung behandelt, nochmals gewaschen und bei 50 bis 60° getrocknet werden kann. Das Präparat zeigt gleiche Zusammensetzung, gleiches Verhalten und gleiche Eigenschaften mit dem Präparat von Bechamp [6]). — *Pentanitrostärke*, $C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5$, erhält man neben etwas Tetranitrostärke, wenn man 20 g bei 100° getrockneter Reisstärke in einzelnen Portionen innerhalb 15 Minuten in ein Gemisch von 100 g Salpetersäure von 1,501 spec. Gewicht und 300 g Schwefelsäure von 1,8 spec. Gewicht unter Umrühren einträgt, wobei die Temperatur allmählich auf 25° steigt. Nach einer Stunde giefst man in kaltes Wasser, reinigt und trocknet das ausgeschiedene Product wie bei der Tetranitroverbindung. Dieses Product wird nun mit Aether-Alkohol (2 Thle. Aether auf 1 Thl. Alkohol) am Rückflufskühler erwärmt, sodann vom Aether befreit, wobei sich die Pentanitrostärke als weifser, körniger Niederschlag ausscheidet, während die in Alkohol lösliche Tetranitrostärke gelöst bleibt. Die reine Pentanitrostärke

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 52, 123. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2707. — [3]) Vgl. daselbst, S. 2704. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 1276. — [5]) Dingl. pol. J. 284, 137. — [6]) JB. f. 1860, 521.

besitzt einen Flammpunkt von 160°; sie ist bei 60 bis 70° stabil gegen Jodkaliumpapier und löst sich in Aceton, Essigäther, Nitrobenzol und Aether-Alkohol, nicht aber in Alkohol oder Aether. Beim Kochen mit Wasser bleibt das Präparat pulverförmig; in kalter Schwefelsäure löst es sich zu einer Stärkeschwefelsäure, in warmer Säure ferner zu einer braunen Flüssigkeit, welche Salpetersäuredämpfe entwickelt. Eine concentrirte Salpetersäure nimmt die Pentanitrostärke ohne Veränderung auf, in heifser Salzsäure entwickelt sie Chlor und in starker Natronlauge löst sie sich mit gelbrother Farbe. Dasselbe Präparat konnte auch aus Kartoffelstärke erhalten werden, nur lag der Flammpunkt desselben bei 121°. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigen die Stärkekörner in dem Pentanitroproduct zahlreiche Löcher und Rillen, jedoch keinerlei Schichtung mehr. — Zur Herstellung von *Hexanitrostärke*, $C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$, trägt man 40 g trockene Stärke bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einer halben Stunde in 400 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1,501) ein und läfst 24 Stunden stehen. Dann werden 220 g der Lösung während 15 Minuten in 600 ccm Schwefelsäure (66° Bé.) eingerührt und nach halbstündigem Stehen in viel Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Product wird auf übliche Weise gereinigt; es besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von Hexa- und Pentanitrostärke. In Stanniol gewickelt und mit dem Hammer geschlagen, explodirt es; sein Flammpunkt liegt bei 155°. Gegen Jodkaliumstärkepapier ist es bei 60 bis 70° nicht stabil. In kalter Schwefelsäure löst sich das Product schwerer auf, in kalter Salzsäure gar nicht, in concentrirter Natronlauge geht es mit gelber Farbe in Lösung; im Uebrigen verhält es sich wie die Pentanitrostärke. Alle mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure hergestellten Salpetersäureester der Stärke sind nicht stabil, dagegen sind jene nur mit Salpetersäure oder mit einer nicht sulfurirend wirkenden Schwefelsäure gewonnenen Präparate haltbar. — Zur Herstellung eines guten *rauchlosen Schiefspulvers* befeuchtet man 6 g Nitrojute [1]) und 2 g stabile Nitrostärke mit Essigäther und verarbeitet das

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2734.

Gemenge in üblicher Weise. Der Flammpunkt dieses Pulvers liegt bei 160°; gegen Jodkaliumstärkepapier ist es bei 60 bis 70° stabil.

D. Woodmann [1]) reducirte zur *Denitrificirung* das *Pyroxylin* (Collodiumwolle und Celluloidblättchen) mit einer verdünnten Lösung von Schwefelammonium. Bei Anwendung starker Lösungen findet Schwefelabscheidung statt. Nach der Reduction wurde mit Wasser gut ausgewaschen. Es zeigte sich, dafs die Celluloidplättchen in der Länge und Breite etwas eingebüfst, in der Dicke jedoch zugenommen hatten. Solches denitrificirtes Pyroxylin kann mit Vortheil zur Erzeugung von Kohlefäden für Glühlampen verwendet werden.

O. Mühlhäuser [2]) hat Versuche über die Verwendbarkeit der Jutefaser zur Herstellung eines Explosivstoffes, der *Nitrojute*, ausgeführt. Die mit einprocentiger Natronlauge abgekochte Jute wurde in üblicher Weise mit Salpeter-Schwefelsäure nitrirt, sowie mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen. Die erhaltene Nitrojute, $C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5$, enthielt im Mittel 12 Proc. Stickstoff, zeigte einen Flammpunkt von 162 (aus Feinkarde) bis 170° und bestand aus bräunlichgelben, seideglänzenden Fäserchen. Unter dem Mikroskope untersucht, erwiesen sich diese Fäserchen als die in der Jutefaser vorhandenen Zellen, bei denen nur ein Abtrag der äufsersten Schichten stattgefunden zu haben schien. Während die Nitrojute in Wasser, Aether, Benzol und Alkohol unlöslich erscheint, ist sie in Aether-Alkohol theilweise, in Essigäther und Nitrobenzol vollständig löslich. Mit wenig Essigäther übergossen, gelatinirt diese Nitrojute leicht. Aether-Alkohol löst von dem Präparat in der Wärme 11,93 Proc.; der Rückstand ist in Aceton wenig löslich; in Bezug auf ihre explosiven Eigenschaften verhält sich die Substanz der Schiefsbaumwolle gleich. Schon sehr verdünnte Lösungen der Alkalien und theilweise auch die Alkalicarbonate zersetzen die Nitrojute, aber nicht in dem Sinne, dafs Nitrogruppen theilweise abgespalten werden.

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 401. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 163; Dingl. pol. J. 283, 88, 137.

C. F. Crofs und E. J. Bevan[1]) schrieben unter dem Titel *„Explosive Nitrate aus Jutefaser“* und mit Bezug auf die Arbeit von Mühlhäuser[2]) eine Prioritätsreclamation.

E. Nickel[3]) besprach in einem Aufsatze die ausgezeichnete *Theorie des Schiefspulvers* von H. Debus[4]) und die Anwendung derselben auf praktische Fälle.

E. Thorn, G. Westendarp und C. Pieper[5]) haben ein Verfahren zur *Herstellung von gegen Stofs, Schlag und Reibung unempfindlichem Schiefspulver* angegeben. Danach werden die Nitroverbindungen von *Phenol*, Kresol, Xylol, Naphtol oder ihre Isomeren (oder die Oxy- und Carbonsäuren derselben) mit Baryum- oder Strontiumcarbonat, -oxyd oder -hydrat neutralisirt und mit soviel Baryum- oder Strontiumnitrat als Sauerstoffträger innig vermischt, als zu ihrer vollkommenen Verbrennung nöthig ist. Das Gemisch wird hierauf mit einer Lösung von Weichharz, Wachs, Ceresin, Stearin oder Paraffin verarbeitet, dann geprefst und gekörnt.

E. Nickel[6]) erläuterte in einem Aufsatze, betitelt *„Zur Graphochemie des Schiefspulvers“*, die Anwendung des graphochemischen Rechnens[7]) auf Schiefspulver, um den Zusammenhang zwischen seiner procentisehen und atomistischen Zusammensetzung zur Anschauung zu bringen.

Aus einem Berichte von W. Jettel[8]) über die *Fortschritte der Zündwaarenfabrikation* konnte nur entnommen werden, dafs Versuche angestellt wurden, *kopflose Zündhölzchen* durch Eintauchen der Holzdrähte in Lösungen von *chlorsaurem Natrium* herzustellen, welche sich durch Reiben an der gewöhnlichen Reibfläche der schwedischen Zündhölzer entzünden, die jedoch in Folge der Hygroskopicität des Natriumchlorates in kurzer Zeit unwirksam werden, und dafs von G. A. Rosenkötter, sowie auch von H. Stiemer Versuche mit Erfolg ausgeführt wurden, das

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 214. — [2]) Siehe voranstehenden Auszug. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 907. — [4]) JB. f. 1882, 1412 ff.; f. 1891, 2671 ff. — [5]) Ber. (Ausz.) 1892, 240 (D. R.-P. 58379). — [6]) Zeitschr. phys. Chem. 10, 454. — [7]) Vgl. H. Debus, JB. f. 1882, 1412 ff. — [8]) Chemikerzeit. 1892, 669.

Holz der Drähte durch fertige *Stäbchen aus Torf* mit quadratischem Querschnitte zu ersetzen.

B. Schultze [1]) hat sehr interessante Versuche über die mehr und minder leichte *Entzündlichkeit verschiedener* im Verkehr befindlicher *Sicherheitszündhölzer*, ihr Nachglimmen nach Auslöschung der Flamme und ihre Güte relativ gegen einander, ausgeführt, auf deren Resultate jedoch hier nur verwiesen werden kann. Indefs sei erwähnt, dafs die Entzündlichkeit fast sämmtlicher im Handel befindlicher Sicherheitszündhölzer auf allen die Wärme schlecht leitenden Substanzen von einem gewissen Härteminimum leicht zu erfolgen scheint. Dieses Härteminimum entspricht bei zähen Körpern ungefähr dem des harten Holzes, bei spröden dem des Flufsspathes, also dem Härtegrad 4 der Mohrschen Scala, wenn diese Substanzen mit einer ebenen, noch ganz schwach rauhen Fläche versehen sind (beispielsweise glatt gehobeltes Holz, gerauhtes Glas, gutes, festes, hartes Schreibpapier).

Thonwaaren; Glas.

E. Nickel [2]) machte unter dem Titel: „*Graphochemie des Glases*“ den Versuch, das graphische Darstellungsverfahren auf die Chemie des Glases anzuwenden. Dieser Aufsatz gestattet keinen kurzen Auszug.

Derselbe [3]) erläuterte die *Anwendung des graphochemischen Rechnens* [4]) *auf die Kalknatrongläser*, um den Zusammenhang zwischen der procentischen und der atommäfsigen Zusammensetzung des Glases zur Anschauung zu bringen, und eine aus der anderen graphisch zu berechnen.

Scheurer-Kestner [5]) hat die *Einwirkung von Kohlenstoff auf das Natriumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure* (zur *Glas-*

---

[1]) Dingl. pol. J. 283, 274. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1128; Zeitschr. phys. Chem. 9, 709. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 10, 450. — [4]) Dieser JB., S. 2735. — [5]) Compt. rend. 114, 117; Bull. soc. chim. [3] 7, 190.

fabrikation) studirt, und gefunden, dafs sich erst bei einem sehr grofsen Kohlenstoffüberschufs in Folge einer secundären Reaction Schwefelwasserstoff bildet, dafs jedoch unter den üblichen Verhältnissen bei der Reaction der Schwefel als solcher in Dampfform entweicht und Kohlensäure neben Kohlenoxydgas gebildet wird. Die Bildung des *Natriumsilicates* dürfte daher nach folgender Gleichung vor sich gehen: $3\,Na_2SO_4 + 6\,SiO_2 + 5\,C = 3\,S + 4\,CO_2 + CO + 3(Na_2O.2\,SiO_2)$.

Die Resultate der Arbeiten von F. Mylius und F. Foerster[1]) über das *Verhalten von Wasser gegen Glas* wurden auch an anderer Stelle[2]) wiedergegeben.

F. Foerster[3]) hat anschliefsend an frühere Arbeiten[4]) nunmehr *das chemische Verhalten des Glases bei der Einwirkung von überhitztem Wasser, von Lösungen der Alkalien* (und Ammoniak) *und von Salzen* eingehend untersucht. Es ergab sich zunächst, dafs unter dem Einflusse des gespannten Wasserdampfes eine starke Hydratation des Glases erfolgt, welche sich insbesondere auf die Alkalisilicate erstreckt und diese für kaltes Wasser leicht löslich macht. Vier verschiedene Wasserstandsgläser *A* bis *D*, welche sechs Stunden lang mit Wasser auf 183° erhitzt worden waren, hatten per 100 qcm Oberfläche 22,4, 13,7, 7,1 und 1,1 mg Natron an das Wasser abgegeben. *A* war ein gewöhnliches, *B* ein besseres Wasserstandsglas, *C* ein Verbrennungsröhrenglas und *D* ein von Schott verfertigtes Verbundglas zu Wasserstandsröhren (Thermometerglas 59 III aus 5,0 Proc. Al_2O_3, 11,0 Proc. Na_2O, 0,05 Proc. Mn_2O_3, 12,0 Proc. B_2O_3 und 71,95 Proc. SiO_2 bestehend). Die aus den gewonnenen Ergebnissen zu folgernden Thatsachen über das Verhalten der Lösungen von Alkalien und Salzen gegen Glas waren folgende: 1. Lösungen kaustischer Alkalien wirken auf Glas sehr viel stärker ein als Wasser, indem sie, wenn man von ganz verdünnten Lösungen absieht, alle Bestandtheile des Glases, also das Glas als solches auflösen. 2. Von den kaustischen Alkalien wirkt Natronlauge am stärksten ein,

---

[1]) JB. f. 1889, 2688. — [2]) Chem. News 66, 73. — [3]) Ber. 1892, 2494. — [4]) JB. f. 1889, 2688; f. 1891, 2462 ff., 2676 f.

dann folgt Kalilauge und schliefslich Ammoniak; auch Barytwasser. 3. Die Steigerung der Temperatur vermehrt die Stärke des Angriffes der Alkalien sehr beträchtlich. 4. Mit der Concentration der wirkenden Alkalilösungen wächst bei erhöhter Temperatur die Angreifbarkeit der Gläser anfangs rasch, um aber alsdann nur langsam weiter zuzunehmen. 5. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken stark concentrirte Alkalilösungen schwächer als verdünntere Lösungen auf Glas ein. 6. Reine, nicht zu hoch concentrirte Alkalilösungen wirken schwächer auf Gläser als solche, welche durch geringe Mengen von Kieselsäure verunreinigt sind. 7. Kohlensaure Alkalien greifen schon in sehr verdünnten Lösungen Glas sehr viel stärker an als Wasser. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von kaustischen Alkalien als vielmehr derjenigen anderer Salze. Bei äquivalenter Concentration wirken die Lösungen von Natriumcarbonat stärker als diejenigen von Kaliumcarbonat. 8. Die Einwirkung von Salzlösungen auf Glas setzt sich, je nach deren Concentration und der Art des gelösten Salzes, in wechselnder Weise aus der Einwirkung des Wassers und derjenigen des vorhandenen Salzes zusammen. 9. Beide Arten des Angriffes werden von der Zusammensetzung des Glases verschieden beeinflufst. 10. Von den Salzen greifen diejenigen stark (stärker als Wasser) an, deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Concentration zu. 11. Weniger als Wasser greifen die an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden; bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab.

R. Weber und E. Sauer[1]) haben eingehende Untersuchungen über die *Zusammensetzung des für chemische Geräthe geeigneten Glases* ausgeführt. Im Anschlufs an ältere Arbeiten[2]) haben Sie nunmehr 10 Glassorten (Kolben) auf ihre Angreifbarkeit durch Wasser, Säuren, Alkalien und Salze bei Kochhitze geprüft, wobei sich abermals ergab, dafs das widerstandsfähigste Glas dem Atomverhältnisse $6\,SiO_2 : 1\,CaO : 1{,}3$ bis $1{,}5$ Alkali entsprach. Dabei ist zu bemerken, dafs Gläser, welche auf directer

---

1) Ber. 1892, 70, 1814. — 2) JB. f. 1879, 1117; f. 1891, 2675.

Glassorten	Abnahme eines 100 ccm-Kolbens in Milligrammen									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Einwirkung von:										
Wasser, 5 Stdn.	$62\frac{1}{2}$	$31\frac{1}{2}$	$29\frac{1}{2}$	17	13	$9\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	5	$4\frac{1}{2}$
Schwefelsäure, 25 Proc., 3 Stdn.	—	$43\frac{1}{2}$	35	8	7	$6\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	5	5	3
Salzsäure, 12 Proc., 3 Stdn.	85	—	21	4	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	1	1	keine	keine
Ammoniak, 10 Proc., 3 Stdn.	—	—	62	11	$8\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	6	5	5
Phosphorsaurem Natron, 2 Proc., 3 Stdn.	—	—	81	64	40	$35\frac{1}{2}$	34	30	15	$12\frac{1}{2}$
Kohlensaurem Natron, 2 Proc., 3 Stdn.	283	160	130	124	$50\frac{1}{2}$	45	42	42	$26\frac{1}{2}$	25
Analysen:										
SiO_2	76,22	74,09	76,39	68,56	74,48	74,69	66,75	74,12	77,07	74,40
Al_2O_3	—	0,40	0,50	1,85	0,50	0,45	1,31	0,50	0,30	0,70
CaO	4,27	5,85	5,50	7,60	7,15	7,85	13,37	8,55	8,10	8,85
K_2O	—	7,32	4,94	2,24	6,64	8,64	15,50	4,86	3,75	4,40
Na_2O	19,51	12,34	12,67	19,75	11,23	8,37	3,07	11,97	10,78	11,65
Atomverhältnifs	17:1:4	11:1:2,6	12,7:1:2	10:1:3	9,5:1:2	8,8:1:1,6	4,5:1:0,80	8:1:1,16	8,8:1:1,5	8:1:1,5

Flamme erhitzt werden, am Boden ungleich stärker angegriffen werden als in Wasserbädern erwärmte Gläser. Das Verhalten der einzelnen Gläser ergiebt sich aus der folgenden Tabelle:

(Siehe Tabelle auf vorstehender Seite.)

Sie stellten dann ein Glas her, welches bei gebotener Widerstandsfähigkeit den praktisch sehr in den Vordergrund tretenden Fehler eines grofsen Sprödigkeitsgrades nicht an sich trug. In gleicher Weise wie die Gläser 1 bis 10 wurden ferner ein Grünglas (11), ein Fensterglas (12) und das Glas eines sehr strengflüssigen Verbrennungsrohres (13) untersucht:

Glassorten	Abnahme eines 100 ccm-Kolbens in Milligrammen		
	11	12	13
Einwirkung von:			
Wasser, 5 Stdn.	3½	1	½
Schwefelsäure, 25 Proc., 3 Stdn.	2	½	¼
Salzsäure, 12 Proc., 3 Stdn.	3½	½	½
Ammoniak, 10 Proc., 3 Stdn.	6	3½	4
Phosphorsaurem Natron, 2 Proc., 3 Stdn.	10	15	5
Kohlensaurem Natron, 2 Proc., 3 Stdn.	10	30½	22½
Analysen:			
SiO_2	61,78	71,22	79,82
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	6,00	1,50	0,40
CaO	16,05	15,00	6,50
MgO	4,00	—	—
K_2O	—	—	13,28
Na_2O	12,17	12,28	—
SiO_2 : CaO : Alkalien [1])	2,8:1:0,5	4,4:1:0,74	11,5:1:1,2

Durch die Einwirkung von Normal-Kalilösung bei zweimonatigem Stehen in Kolben von 200 ccm Inhalt und von gesättigter Baryt-

[1]) Bei der Kieselsäure ist Thonerde und Eisenoxyd, beim Kalk die Magnesia zugezählt.

lösung bei zweimonatigem Stehen in Kolben von 100 ccm Inhalt verloren die Gläser 1 bis 11 nachfolgende Substanzmengen in Milligrammen:

Glassorten	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Normal-Kalilösung .	23	$19\frac{1}{2}$	$16\frac{1}{2}$	$10\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$	8	8	$7\frac{1}{2}$	7	6
Barytlösung	14	$10\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$	6	$5\frac{1}{2}$	5	5	5	5	$4\frac{1}{2}$	4

Gepulverte Gläser gaben bei folgendem Atomverhältnifs nachstehende Mengen an kochendes Wasser ab:

Atomverhältnifs ($SiO_2 : CaO$: Alkalien)	11:1:2,6	9,6:1:3,2	9,5:1:2	8,8:1:1,5
Gelöste Substanz in Proc. . .	6	2,5	1,1	0,4
Darin Proc. Kieselsäure . . .	13	15	28,4	23,3

Schliefslich empfahlen Sie als das geeignetste Glas für den allgemeinen chemischen Gebrauch ein Glas von der Zusammensetzung des mit 10. bezeichneten Versuchsglases. Für ganz specielle Zwecke (Kolben zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl) müfste das Glas 13. in Verwendung kommen.

F. Mylius und F. Förster[1]) schrieben zu dem Referate über Ihre Arbeit, betreffend die *Beurtheilung der Glasgefäfse zu chemischem Gebrauche*[2]), in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft eine Ergänzung über das Verhalten von Glasoberflächen zu Wasser. Das von Ihnen als das widerstandsfähigste bezeichnete Glas hatte das Atomverhältnifs $SiO_2 : CaO$: Alkali wie 7,2:1:1,1 und enthielt 9,9 Thle. Kalk, 4,4 Kali, 9,3 Natron, 1,0 Thonerde und Eisenoxyd, sowie 75,4 Kieselsäure in 100 Thln. Nach einer dreitägigen Berührung mit Wasser von 20° hatte die Oberfläche dieses Glases so viel Alkali abgegeben, als 0,001 mg Na_2O entspricht; bei darauf folgender einstündiger Behandlung mit Wasser von 80° ergab sich noch eine Abgabe von 0,0067 mg Alkali (als Na_2O berechnet). Sie waren der Ansicht, dafs Glas-

[1]) Ber. 1892, 97; Ann. Phys. Beibl. 16, 415; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 241. — [2]) Vgl. JB. f. 1889, 2688; f. 1891, 2462 ff., 2676 f.

gefäfse, welche sich gegen Wasser widerstandfähig erweisen, auch von anderen Reagentien wenig angegriffen werden.

R. Weber[1]) hat unter dem Titel „Ueber die *Zusammensetzung des für chemische Geräthe geeigneten Glases*“ eine Untersuchung über die Angreifbarkeit verschiedener Gläser durch Wasser, saure und alkalische Flüssigkeiten ausgeführt[2]), durch welche wieder bestätigt wird, dafs gute Gläser etwa der Formel 6 bis 8 SiO_2, 1 CaO, 1 bis 1,5 $K_2O + Na_2O$ entsprechen müssen.

O. Schott[3]) hat Versuche mit *Thermometerglas* ausgeführt und ist zu folgenden Schlüssen gelangt: Die niedrigste Erweichungstemperatur für Normal-Thermometerglas und die gewöhnlichen Gläsern eigene mittlere Schmelzbarkeit liegt zwischen 400 und 410°. Leichter schmelzbares Flintglas erweicht schon bei 350 bis 360° und schwerer schmelzbares Borosilicatglas 59 III (enthaltend 11,00 Proc. Natron, 5,00 Proc. Thonerde, 12,00 Proc. Borsäure, 0,05 Proc. Manganoxyd und 71,95 Proc. Kieselsäure) bei 430 bis 440°. Die Zunahme der Plasticität der Gläser oberhalb der Erweichungstemperatur ist eine aufserordentlich geringe und schliefst die Verwendung von Thermometern zur Messung solcher Grade nicht aus. Besonders geeignet für Thermometer ist das Glas 59 III. Eine der Füllung der Thermometer vorausgehende Kühlung macht die Angaben derselben dauernd nahezu vollkommen unveränderlich. Ein längerer Aufenthalt von Thermometern in siedendem Schwefel ist geeignet, deren Spannungen zu beseitigen. Borosilicatgläser mit niedrigerem Alkaligehalt (als 59 III) haben ausnahmsweise niedrige Ausdehnungscoëfficienten. Durch Verbindung solcher mit Gläsern von hoher Ausdehnung lassen sich Gefäfse mit einem von der Temperatur unabhängigen Volumen anfertigen.

R. Weber[4]) hat auch den *Einflufs der Zusammensetzung des Glases der Objectträger und Deckgläschen auf die Haltbarkeit mikroskopischer Objecte* untersucht[5]), sowie gefunden, dafs das Ver-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 456. — [2]) Vgl. JB. f. 1891, 2462 ff., 2676 f. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 84; Zeitschr. phys. Chem. 9, 229 (Ausz.); Zeitschr. anal. Chem. 1892, 419 (Ausz.). — [4]) Ber. 1892, 2374. — [5]) Vgl. die voranstehenden Auszüge.

derben vieler Präparate durch schlechtes Glas bedingt sei, und dafs hierbei wieder der zu hohe Alkaligehalt gegenüber dem Gehalte an Kalk eine wichtige Rolle spiele, indem die abgegebenen Alkalien die Präparate angreifen. Objectträger, welche sich schon während des Transportes nach Italien beschlugen, enthielten 73,06 Kieselsäure, 0,90 Thonerde, 8,47 Kalk, 3,87 Kali und 13,70 Natron in 100 Thln.; sie besafsen demnach das Atomverhältnifs Kieselsäure : Kalk : Alkalien wie 8,2 : 1 : 1,74. Ein englisches, sehr gutes Glas und ein anderes Glas, welche beide zu Deckgläschen benutzt wurden, enthielten in Procenten:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Engliches Glas	71,00	0,57	13,76	0,31	0,20	14,26
Anderes Glas	74,77	0,45	10,75	0,33	0,20	13,50

Das Molekülverhältnifs war also für das englische Glas 4,7 : 1 : 0,9 und für das andere Glas 6,6 : 1 : 1,1. Deckgläschen verlangen demnach noch ein alkaliärmeres und kalkreicheres Glas. Ein expeditiver Prüfungsmodus besteht in der Beobachtung des Einflusses von Salzsäuredunst während 24 Stunden auf die Gläser, hinsichtlich der Stärke des dabei entstehenden Beschlages.

M. Lachaud und Ch. Lepierre[1]) haben die *Einwirkung von* erhitztem *Ammoniumsulfat auf verschiedene Glassorten* untersucht, sowie gefunden, dafs saures Ammoniumsulfat alle Gläser beim Erhitzen verändert, indem es ihnen das Alkali mehr oder weniger vollständig entzieht. Heifse Schwefelsäure greift die Gläser nur in geringem Mafse an. Saures Ammoniumsulfat führt auch beim Erhitzen mit den Sulfaten der Alkalimetalle letztere, allerdings unter theilweiser Verflüchtigung der Alkalisalze, in saure Sulfate über. Alkalichloride werden in Gegenwart von Ammoniumsalzen beim Erhitzen nicht verflüchtigt.

An unten angegebener Stelle[2]) wurde die in Oesterreich am 6. December 1871 an die Landesbehörden ergangene *Anleitung zur marktpolizeilichen Untersuchung von glasirten oder mit Emailüberzug versehenen Geschirren*, welche zum Bereiten oder Auf-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 603. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 970.

bewahren von Speisen und Getränken dienen, mitgetheilt. Hierbei sind besonders die Untersuchungen auf ungebundenes Bleioxyd und auf Kupferoxyd berücksichtigt.

Aus einem längeren Berichte in Dingler's Journal[1]) über *Fortschritte in der Thonindustrie* konnte Nachstehendes entnommen werden: Hirth schrieb ein Werk, betitelt „*Ancient porcelain*: a study in Chinese mediæval industry and trade“. — G. Steinbrecht schrieb über *Risse im Steingut* und deren Vermeidung. — H. Stein besprach ebenfalls die *Risse in Steingutglasuren*; bei gleichem Gehalt der Glasuren an Alkali, Thonerde und Borsäure nahm mit steigendem Kieselsäuregehalt die Rissigkeit der Glasur ab. — G. Steinbrecht gab unter dem Titel „*Masse- und Glasurmaterialien für die Steingutfabrikation*“ eine Beschreibung der Rohmaterialien und eine populäre Anleitung zur chemischen Untersuchung derselben. — Péroche vertrat die Ansicht, dafs durchaus nicht immer die *Frostbeständigkeit der Bausteine* mit ihrer Porosität zunimmt, und gab Beispiele als Stütze Seiner Behauptung an. — E. Bourry wendete sich gegen die von Péroche aufgestellten Ansichten. — M. Gary besprach die *Prüfung und die Festigkeitseigenschaften der Ziegelsteine.* — L. Petrik machte Studien über die *Constitution der Pinkcolour.* Er ist der Ansicht, dafs bei der Umsetzung von *Zinnchlorid* mit *chromsaurem Kali* die ausgeschiedene Zinnsäure die Chromsäure nur mechanisch zurückhält, wie man sich durch vollständiges Auswaschen derselben überzeugen kann. Durch Brennen einer solchen, nicht vollständig ausgewaschenen Mischung erhält man violetten Minerallack und nicht zinnsaures Chromoxyd. Durch Zusammenschmelzen von Kaliumchromat, Salpeter und Zinnchlorür konnten stets nur Körper gewonnen werden, welche wenig Chromoxyd enthielten. Selbst Spuren von letzterem genügen aber, um grofse Mengen Zinnoxyd violett zu färben. Durch Umsetzung von Alaun mit Kaliumchromat konnte nie ein Niederschlag erhalten werden, welcher dem Atomverhältnisse $Al_2O_3 . CrO_3$ entsprach; es scheint hier auch von der gefällten Thonerde einfach die Chromsäure

[1]) Dingl. pol. J. **284**, 91, 116, 186, 210.

mechanisch mitgerissen zu werden. Glüht man einen solchen Niederschlag, so resultirt eine grüne Farbe; wäscht man jedoch vor dem Glühen den Ueberschufs von Kaliumchromat aus, so erhält man einen dem Pink ähnlichen rothen Körper. Derselbe Körper kann auch durch Glühen von gefällter Thonerde mit etwas Kaliumchromat, Auswaschen und abermaliges Glühen des Productes erhalten werden. Die rothe Farbe ist demnach nicht an die Gegenwart von Zinnoxyd gebunden. Zu gleichen Resultaten gelangt man ferner durch Fällen von Bittersalz, Ammoniakalaun und Chromalaun mit Ammoniak, sowie Glühen des Niederschlages; ersetzt man die Magnesia durch Kalk, Baryt oder Strontian, so erhält man Körper, die bei Tageslicht grün, bei Lampenlicht roth erscheinen. Im *Pink* ist also kein zinnsaures Chromoxyd vorhanden, sondern es befindet sich darin wahrscheinlich Chromoxyd in fein zertheiltem Zustande auf der indifferenten Zinnsäure niedergeschlagen. — G. Steinbrecht schrieb über *Roth unter der Glasur auf Steingut* und H. Hecht über die *Herstellung der mit Gold gefärbten Steingutglasuren.* — Die Verwendbarkeit der *Titansäure* (als Rutil) *in der Keramik*, insbesondere zum Gelbfärben von Glasuren, wurde im „Sprechsaal, 1891, S. 570“ hervorgehoben. — Seger hielt einen Vortrag über *„Thonfärbung durch Eisenoxyd“*. Danach wird die Farbe nur bis zu einem Gehalte des Thones von 9 Proc. Eisenoxyd, und nicht darüber, beeinflufst. Erhebliche Farbenschwankungen treten erst bei niederem Eisengehalte auf. Es spielen bei der Färbung der Thone jedoch neben dem Eisenoxydgehalte auch die Constitution derselben, die Art der mechanischen Vertheilung, die Stärke des Brandes und der Gang des Feuers eine Rolle. — A. Zebisch versuchte *Torf als Brennstoff für Porcellan* zu verwenden. — Seger sprach die Ansicht aus, dafs die Rothfärbung bei *kupferrothen und geflammten Glasuren*[1]) von Kupferoxydul herrühre, da nach Seinen Versuchen in reducirender Atmosphäre nur eine grünlichgraue Färbung entsteht, welche erst nach Hinzufügen von Oxydationsmitteln und beim Erhitzen im Luftstrome in die schöne rothe Kupfer-

---

[1]) Vgl. Lauth und Dutailly, JB. f. 1888, 2730; f. 1890, 2721.

farbe übergeht. Ein schönes Roth wird erhalten, wenn man erst bis etwa Silberschmelzhitze reducirend und dann bis zum Schlusse abwechselnd oxydirend (zwei Minuten) und reducirend (fünf Minuten) brennt. Zur genauen Regulirung der Flamme eignet sich hier die Pultfeuerung mit Holz am besten. Die geeignetste Menge Kupferoxyd ist 0,5 bis 1,0 Proc. — Lauth und Dutailly besprachen die sogenannte *Schildkrotglasur auf Hartporcellan*[1]). Nach mehrfachen Versuchen gelangten Sie zu folgender Vorschrift: Man vermischt sehr innig 37,69 Proc. Sand, 35,38 Proc. Kaolin, 21,54 Proc. Braunstein nebst 5,39 Proc. Englisch-Roth und frittet diese Mischung bei möglich hoher Temperatur. Nach geschehener Abkühlung wird die Masse gemahlen, abermals gefrittet und gemahlen, wonach sie zum Gebrauche fertig ist. Diese Glasur wird, wie das Scharffeuerblau auf das fertige Porcellan, auf die glattgebrannte Glasur aufgetragen und bei sehr hoher Temperatur, sowie mit bewegter Flamme gebrannt. — G. Steinbrecht schrieb über die *Zubereitung der Glasur für Steingut*. — *Steingutfarben unter der Glasur* gaben häufig zum Abspringen der letzteren Veranlassung. Diesem Fehler kann abgeholfen werden, wenn man den Farbkörper mit Glasur oder Flufs mischt und nachher nochmals frittet. — Eine gute Mischung für eine *schwarzbraune*, *bronzefarbig schillernde Steingutglasur* besteht aus 30 Thln. Hammerschlag, 120 Thln. Eisenschlacke vom Hochofen, 25 Thln. Eisenvitriol, 25 Thln. Kupfervitriol, 30 Thln. Ziegellehm, 70 Thln. Soda, 20 Thln. Potasche und 20 Thln. Bleiglätte (Mafstheile). — G. Steinbrecht schrieb über *Kobalt und Chlor in der keramischen Fabrikation*. — E. Cramer fand eine *schwarzbraune Dachsteinglasur* der Formel 0,7 CaO, 0,3 Na_2O, 0,3 Al_2O_3, 0,2 Fe_2O_3, 4 SiO_2 entsprechend zusammengesetzt. — Zur Herstellung eines dauerhaften *Schmelzüberzuges auf Eisen*, *Stahl und* anderen *Metallen*, sowie auf Glas- und Thonwaaren werden nach G. Gehring 100 Thle. Leinöl, 5 Thle. Bleioxyd (Bleiborat u. s. w.) mit Graphit oder Hochofenschlacke vermischt,

---

[1]) Vgl. JB. f. 1888, 2730.

auf den zu decorirenden Gegenstand aufgestrichen und eingebrannt. — Die Ilmenauer Porcellanfabrik hat ein Verfahren zur *Herstellung matter Verzierungen auf Porcellan* in einem Brande angegeben. Danach trägt man auf den verglühten rohen Scherben die Porcellanglasur in üblicher Weise auf und überzieht mit Firnifs. Hierauf wird eine fein geriebene Masse von 57 Proc. Thon- und 43 Proc. Kieselgehalt, in verdünnter Gummilösung vertheilt, aufgetragen. Danach trägt man die zur Vervollständigung dienenden Verzierungen auf (mit einem Gemenge von 73 Proc. Kiesel, 19 Proc. Thon, 6 Proc. Kali und 2 Proc. Kalk für Hochreliefs, sowie 76 Proc. Kiesel, 12 Proc. Thon, 4 Proc. Kali und 4 Proc. Kalk für Basreliefs) und brennt nun erst die ganzen Aufträge im Porcellanbrande ein. — Im „Sprechsaal“ 1891 wurde das gegenwärtig am meisten gebräuchliche *Druckverfahren auf warmem Wege für Porcellan* eingehend beschrieben. — W. H. Turner hat ebenfalls ein *Verfahren und einen Apparat zum Bedrucken von Thonwaaren* angegeben. — Dietrich, E. Hotop und auch Borchardt besprachen das von Kristoffowich aufgefundene neue *Baumaterial*, *Pyrogranit* genannt, welches sich wie Granit poliren läfst. Dasselbe wird aus einer Mischung von gebranntem, leicht schmelzbarem, pulverisirtem Thone und rohem, schwer schmelzbarem Thone bereitet, mit Wasserdampf mäfsig befeuchtet, sowie unter hohem Drucke geprefst. — Nach einer Notiz im „Sprechsaal“ besteht die neue, bei 1300 bis 1400° gar werdende *Porcellanmasse von Sèvres* aus 35,6 Proc. Kaolin von St. Yrieux, 38,0 Proc. Natron- und Kalifeldspath (je die Hälfte) und 26,4 Proc. Quarz. — Derselben Quelle nach besteht die weiche *Porcellanmasse für Figürchen* und andere kleine Gegenstände aus 30 Thln. Zettlitzer Kaolin, 10 Thln. Meifsener plastischem Thon und 60 Thln. norwegischem Feldspath; mit 5 bis 6 Thln. Rutil färbt man die Masse elfenbeingelb. — E. O. Schmiel hat ein Verfahren zur *Herstellung von Verblendsteinen* durch Ueberziehen von gebrannten Ziegeln mit künstlicher Steinmasse aus Chlormagnesium und gebranntem Magnesit angegeben. — Nach F. Wallbrecht kann man bei Anwendung von Chloriden *porcellanartige Thonwaaren* gewinnen. —

Nach F. Gillet besteht dessen patentirte *Lavamasse* aus einem Gemisch von pulverisirter natürlicher Lava, Flufsmittel und Thon, welches jede Färbung annimmt. Eine Mischung aus 2 Thln. Lava, 1 Thl. Flufsmittel und 1 Thl. plastischem Thon eignet sich zur Herstellung von Schleifsteinen und Polirmitteln. Lava und Basalt können ebenfalls durch einen glasigen Flufs aus Alkalien, Thon und Sand verbunden werden. — E. Hofmann beschrieb ein Verfahren zur *Herstellung poröser Steine* als Isolir- und Wärmeschutzmittel. Hierbei werden Reactionen benutzt, bei welchen gleichzeitig Gasentwickelung und Erhärtung eintritt. — H. Hecht gab eine eingehende Beschreibung der verschiedenen, in der Nähe von *Briesen* gewonnenen *Thone*. Es wurden die Analysen der *Thone vom Ferdinands- und Antonsschacht*, *der Charlotten- und Annagrube bei Johnsdorf*, *von Korbel-Lhotta*, *Grofs-Oppatowitz und Pamietitz* mitgetheilt. — F. Kayfsner analysirte den *Mergel aus Heiligenstadt-Eichsfeld* und fand in demselben 54,97 Proc. Kalk, 0,62 Proc. Thonerde, 0,08 Proc. Eisenoxyd, 0,24 Proc. Schwefelsäure, sowie 0,55 Proc. Kieselsäure und Sand. — Nach Bischof enthält das rein weifse und staubfreie *Marmormehl* von Heinzel und Schwab's Mahlwerken *in Liebau*, Schlesien, 99,4 Proc. kohlensauren Kalk. — C. Thiel analysirte den *Thon einer Lagerstätte zwischen Eilenburg und Torgau* in Sachsen. Derselbe enthielt bei 100° getrocknet 53,4 Proc. Kieselsäure, 2,86 Proc. Eisenoxyd, 32,5 Proc. Thonerde, 0,7 Proc. Kalk und 10,22 Proc. chemisch gebundenes Wasser. — P. Gaudin schrieb über den *Eisenberg-Hettenleidelheimer Thon*. — Nach Khien enthält der *Eisenberger Stückquarz* 99,444 Proc. Kieselsäure, 0,446 Proc. Eisenoxyd, 0,040 Proc. Thonerde, 0,040 Proc. Kalk, 0,028 Proc. Schwefelsäure und Spuren von Magnesia. — Fresenius analysirte den *Thon* vom *„Glückaufschacht"* in *Kaschka-Mehren*; Er fand in demselben 50,1 Proc. Kieselsäure, 33,1 Proc. Thonerde und 1,2 Proc. Eisenoxyd; der Thon aus der *„Fundgrube"* dortselbst enthielt 73,7 Proc. Kieselsäure, 17,7 Proc. Thonerde und 0,64 Proc. Eisenoxyd. — Nach Seger enthält der *Steingutthon von den Römerschächten bei Löthhain* 79,6 Proc. Kieselsäure, 13,5 Proc. Thonerde, 0,56 Proc. Eisenoxyd, 0,32 Proc. Magnesia,

0,43 Proc. Kali und 5,40 Proc. Wasser nebst organischer Substanz. — Heinecke untersuchte Rühle'schen *rothen Meifsner Thon*; in 100 Thln. waren enthalten: 55,80 Kieselsäure, 0,10 Titansäure, 19,71 Thonerde, 10,27 Eisenoxyd, 0,48 Kalk, 2,17 Magnesia, 6,81 Alkalien und 4,40 Glühverlust. — H. Seger hat den *Kachelthon von Mühlenbeck* untersucht und in demselben 35,7 bis 38,2 Proc. Calciumcarbonat, 41 bis 42 Proc. Kieselsäure, sowie 9 bis 10 Proc. Thonerde gefunden. — A. Heinecke berichtete über die Zusammensetzung der *Thone aus Oberbriz* in Böhmen; der plastische Thon enthielt 50,7 Proc. Kieselsäure, 30,2 Proc. Thonerde, 0,47 Proc. Eisenoxyd, 0,59 Proc. Magnesia, 1,89 Proc. Alkalien, 16,4 Proc. Glühverlust und Spuren von Kalk, während der Schieferthon 47,5 Proc. Kieselsäure, 36,4 Proc. Thonerde, 1,52 Proc. Eisenoxyd, 1,21 Proc. Alkalien und 13,65 Proc. Glühverlust ergab. — H. Hecht schrieb über den *Oberjahnaer Steingutthon* und sein Verhalten beim Schlämmen. — Derselbe besprach auch die *Dichtigkeit der reinen Kaoline und feuerfesten Thone, sowie ihre Beziehung zur Plasticität.* — A. R. Leeds hat aus Versuchen geschlossen, dafs im reinen *Kaolin* ein Theil des Hydratwassers mittelst Digestion mit Kalkwasser durch Calciumoxyd ersetzt werden kann. — A. Gowalewski hat ein *Schätzungsverfahren* (Schlämmverfahren unter Zusatz von Methylviolett) angegeben, *um den Gehalt von Thon, Lehm und Letten an Thonsubstanz* zu bestimmen. — H. Stein besprach die *Bestimmung der Trockensubstanz in breiartigen Massematerialien.* — H. Liedtke untersuchte die *Eigenschaften der Thone bei Nafs- und Trockenpressung.* — Seger hielt einen interessanten Vortrag über die *Messung hoher Temperaturen in der keramischen Industrie.* — H. Hecht hat Temperaturbestimmungen mit dem *Pyrometer von* Mesuré und Nouel ausgeführt, welche ergaben, dafs die Temperaturbestimmungen in keramischen Oefen unsicher sind. — H. Gebhardt hat auch ein selbstregistrirendes *Pyrometer* angegeben. — C. G. Swoboda schrieb ein Buch über die *Farben zur Decoration des Steinguts, der Fayence und Majolica*, sowie C. Lauth einen Bericht, betitelt *„La Manufacture de Sèvres"* 1879 bis 1887.

H. Seger[1]) hat Seine Untersuchungen über *japanisches Porcellan und dessen Decoration*[2]) fortgesetzt. Aus einem Vergleich japanischer und europäischer Porcellanmassen ergab sich, dafs in den europäischen Mischungen der Kieselsäuregehalt im Durchschnitt erheblich geringer, der Thonerdegehalt aber gröfser ist als beim japanischen Porcellan; dafs ferner dessen die unplastischen Theile verkittendes thoniges Bindemittel eine andere Zusammensetzung hat als bei den europäischen Mischungen. Die japanischen Bindemittel sind auch weit ärmer an Wasser und weit reicher an Alkalien als die europäischen. Letztere Ingredienzien enthalten 42,05 bis 66,37 Proc. Thonsubstanz, 17,05 bis 36,84 Proc. Feldspath und 12,05 bis 29,62 Proc. Quarz, während die japanischen Mittel 24,56 bis 34,70 Proc. Thonsubstanz, 19,66 bis 34,52 Proc. Feldspath und 40,91 bis 45,35 Proc. Quarz enthalten. Er stellte entsprechende Porcellane und Glasuren nach den erhaltenen Untersuchungsresultaten dar und konnte so in der That ähnliche Porcellanwaaren *(Seger-Porcellan)* erhalten. Dieses Porcellan eignet sich jedoch in Folge der Zerbrechlichkeit und der Empfindlichkeit gegen Temperaturwechsel nur für Luxuswaaren. Er gab endlich eine Reihe von Recepten für zugehörige farbige Glasuren an und beschrieb die Malerei unter der Glasur.

Aus einem Berichte von H. Hecht[3]) über *Fortschritte in der Thonwaaren-Industrie* konnte nur Nachstehendes entnommen werden: Cramer hat die Reihe der Seger'schen *Normalkegel*[4]) um zehn leichter schmelzbare Kegel verlängert, deren Schmelzpunkt unter jenen des Silbers heruntergeht. Diese Kegel wurden mit 01 bis 010 bezeichnet; sie unterscheiden sich von dem Seger'schen Normalkegel Nr. 1 durch steigenden Ersatz der Kieselsäure mittelst der äquivalenten Mengen von Borsäure. — Nach Seger zeigen die *Magnesiasteine* der Späte r'schen Fabrik in Steiermark eine hohe Festigkeit, eine geringe Schwindung und eine Feuerfestigkeit, welche weit hinausgeht über diejenige der am schwersten schmelzbaren Thone. — P. Karnasch hat *feuer-*

[1]) Chem. Centr. 1892a, 418. — [2]) JB. f. 1891, 2682. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1252. — [4]) Vgl. JB. f. 1886, 2088.

feste Steine aus gebranntem Magnesit, Hochofenschlacke und Kochsalz hergestellt. — Lürmann [1]) besprach die *Ursachen der Abnutzung der Schachtwände von Hochöfen.* Solche Ursachen sind die sich bildenden Cyanalkalien, die mit den Coaks zugeführten Aschenbestandtheile (Chlornatrium, Natriumsulfat) und der Schwefelkies der Steine selbst. Diese Ursachen verschwinden bei der Anwendung von Kohlenstoffsteinen zur Auskleidung der Oefen. — Seger schrieb über *Dachsteinglasuren.* Danach kommen für niedrige Temperaturen nur bleihaltige, den Töpferglasuren analoge Glasuren in Betracht. Für höhere Temperaturen wählt man bleifreie, am besten aus Eisenstein und Sand erzeugte Glasuren. Von letzteren hat die *Glasur* $FeO.2SiO_2$ den niedrigsten Schmelzpunkt; die Schwerschmelzbarkeit dieser Glasur wächst sowohl bei steigendem als auch bei fallendem Kieselsäuregehalt. Ein Alkali-, Thonerde- oder Kalkgehalt ist bei diesen Glasuren zu vermeiden. — H. Liedtke erhielt *hell-* bis *dunkelroth gefärbte Steine* durch Dämpfen von Braunkohlenthonen, welche sich in oxydirendem Feuer bei einem Verhältnifs von 1 Aeq. Eisenoxyd zu 5 bis 10 Aeq. Thonerde gelb bis dunkelgelb brannten, und nachheriges Brennen bis zu fast derselben Temperatur in oxydirender Atmosphäre. — Seger besprach auch den *Wolfsberger Thon von Trpist* in Böhmen, welcher ein ausgezeichnetes feuerfestes Material bildet.

F. W. Dafert [2]) schrieb über *Thon zur Ziegelbereitung.*

E. Blanc [3]) beschrieb die *Herstellung von Ziegelsteinen* bei den Doungaus und Tarantchis im Norden von *China.* Diese Ziegelsteine sind besonders widerstandsfähig gegen Temperaturschwankungen und Witterungseinflüsse. Die Herstellung geschieht in eigenen Oefen, in welchen die Steine zuerst gebrannt, dann mit Wasserdämpfen behandelt und schliefslich wieder gebrannt werden.

Nach G. Buchner [4]) hat H. Hauenschild [5]) die *Härtung*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 272 (Ausz.). — [2]) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de São Paulo (Brazil) 1892, 191. — [3]) Compt. rend. 115, 514. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 1006. — [5]) Berlin 1892, Polytechn. Buchhandlung A. Seydel.

und Conservirung von Bausteinen (Kalksteinen, Sandsteinen, Mörtel, Cementwaaren) *mittelst der* Kefsler'schen *Fluate* beschrieben. Dieses Kefsler'sche Verfahren besteht in der Anwendung der Magnesia-, Zink- oder Thonerdesalze der Kieselfluorwasserstoffsäure, jedes für sich allein oder in Mischung mit einander. Diese kurzweg „Fluate“ genannten, in Wasser löslichen Salze geben, mit dem Pinsel auf die Steine aufgestrichen, in den Bausteinen unlösliche Verbindungen, wodurch die Poren der Steine verstopft werden. Das Verfahren ergiebt ein in jeder Beziehung günstiges Resultat. Durch Anwendung anderer Metallfluate (des Kupfers, Eisens u. s. w.) kann man mit der Härtung und Conservirung auch zugleich eine Färbung der Steine bewirken.

H. K. Bamber, E. A. Carey und auch W. Smith [1]) schrieben über die *Herstellung, den Gebrauch und die Prüfung von Portland-Cement* und Portland-Cementblöcken.

C. Spackman [2]) berichtete über die *Fabrikation von Portland-Cement* unter Verwendung von Sodarückständen, die nach dem Verfahren von Chance [3]) vom Schwefel nahezu befreit worden waren. In diesen Rückständen befindet sich noch immer etwas Schwefel, welcher im Cemente als Calciumsulfat auftritt. Er besprach die schädlichen Einflüsse gröfserer Mengen von Calciumsulfat im Cemente (Verlängerung der Bindezeit, Herabsetzung der Festigkeitseigenschaften) und fand, dafs beim Brennen in offenen niedrigen Oefen calciumsulfatärmere Cemente entstehen als beim Brennen in Ringöfen. Bei Benutzung von Sodarückständen zur Cementfabrikation soll man an Stelle des reinen Thones einen calciumcarbonatreichen Mergel verwenden; das Rohmaterial mufs zunächst mit viel Wasser angerührt werden, worauf aus demselben Steine geformt werden, welche man bei niedriger Temperatur in Schachtöfen brennt. Der Cement aus Sodarückständen bindet langsam, wird indefs sehr fest. Die Zusammensetzung eines solchen Cementes war folgende:

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 1007 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 497. — [3]) JB. f. 1888, 2686.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	$CaSO_4$	MgO	H_2O	Na_2O
18,215	8,048	6,563	56,682	5,006	1,639	0,654	0,779

Unlöslicher Rückstand: 2,749.

Im Moniteur scientifique [1]) wurde eine Studie über *Schlacken-Cement* mitgetheilt, welche indeſs nur Bekanntes enthielt.

C. G. Reiſsert und M. Schmetz [2]) empfahlen zur *Mörtelbereitung* den Zusatz einer Lösung von unterschwefligsaurem Kali oder Natron (43 Proc.) und Glycerin (14 Proc.) in Wasser, wodurch der gewöhnliche Kalkmörtel schneller erhärten und seine Bindekraft erhöht werden soll.

M. Müller [3]) hat Untersuchungen über *hydraulische Mörtel aus Schlacken* ausgeführt. Zu diesen unter dem Namen *Puzzolan-Cemente* in den Handel gelangenden Mischungen eignet sich einzig und allein die Schlacke von der Bereitung des grauen Coaks-Roheisens, und zwar nur im rasch gekühlten (geschreckten) Zustande; nur eine solche Schlacke besitzt hydraulische Eigenschaften. In den Puzzolan-Cementen erscheint diese Schlacke mit Kalkhydrat oder Roman-Cement im Verhältniſs von 3:1 Thln. gemischt. Durch Erhitzen der geschreckten Schlacke auf Rothgluth und langsames Abkühlen verliert dieselbe jede Neigung, mit Kalk hydraulisch zu erhärten; hierbei wird die procentische Zusammensetzung derselben nicht wesentlich geändert. Beim Behandeln jener geschreckten, sowie der nachträglich geglühten Schlacke mit Bromwasser ergab es sich, daſs hauptsächlich der Kalk, dagegen nur wenig Kieselsäure gelöst wurde, und daſs die Menge der gelösten Bestandtheile bei der nachträglich geglühten Masse wesentlich gröſser war. Bei lang andauernder Behandlung der Schlacken mit Bromwasser giebt aber auch die nur geschreckte Substanz bedeutende Mengen von Kalk ab. Aber auch Portland-Cement giebt leicht den gröſsten Theil seines Kalkes an Bromwasser ab. Zuckerlösung entzieht der geschreckten und der nachträglich geglühten Schlacke nur relativ wenig Kalk. Weitere Versuche ergaben, daſs auch geschreckte und zerfallene

---

[1]) Monit. scientif. [4] 6a, 371. — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 398 (D. R.-P. 48946). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 106.

Schlacken Wasser aufnehmen, dafs aber erstere unter gleichen Umständen eine gröfsere Menge davon binden und zugleich nicht unbedeutend erhärten. Diese langsame Wasseraufnahme, die noch vor sich geht, wenn die Cemente erhärtet sind, kann die Volumbeständigkeit nachtheilig beeinflussen.

J. Hughes[1]) hat eine Anzahl *alter Mörtel* untersucht; Er konnte aus den Analysen folgende praktische Schlüsse ziehen: 1. Mag der Gehalt eines Mörtels an Kalk noch so verschieden sein, immer spielt die Qualität desselben eine wichtigere Rolle als die Quantität. 2. Die Menge des Sandes wechselt ebenfalls sehr bedeutend, doch spielt hier, obwohl man immer Sand mit unregelmäfsigen scharfkantigen Theilchen vorziehen wird, die Qualität nicht jene wichtige Rolle als die Qualität des Kalkes. 3. Eisen und Thonerde wirken nicht günstig; immer ist es vorzuziehen, einen möglichst reinen Kalkstein zu verwenden. 4. Je höher der Gehalt an amorpher oder gelatinöser, in Alkali löslicher Kieselsäure ist, desto besser ist die Qualität des Mörtels.

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection.

Das Comité für öffentliche Gärten der „Manchester Fields Naturalists und Archaeologists Society“ [2]) hat durch ein Subcomité von Chemikern eine gröfsere Anzahl *Luftuntersuchungen in Manchester und Salford* vornehmen lassen. Diesen Untersuchungen nach bestanden die festen Verunreinigungen aus Kohle, kohlehaltiger Substanz, Keimen von Mikroben, Ammoniumsalzen und anorganischen wie organischen Stoffen. Flüssige Verunreinigungen fanden sich nur bei Nebel vor (concentrirte Salzlösungen). Gasförmig vorhanden war, aufser Kohlensäure, in besonders bemerkenswerther Menge schweflige Säure, welche zum Theil zu Schwefelsäure oxydirt war. In Schneeproben war eine Zunahme der Schwefelsäure zu beobachten, je länger der Schnee lag. Der

[1]) Chem. News 66, 118. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 447.

Rufsgehalt betrug auf 1 qm Fläche bis zu 258 mg. Während eines dreitägigen Nebels schlugen sich auf eine englische Quadratmeile bei Owens College 660 kg Rufs, etwa 50 kg Schwefelsäure und 25 kg Salzsäure nieder. Staub von einem Gewächshause in Chelsea enthielt 39 Proc. Rufs, 12,30 Proc. Kohlenwasserstoffe, 1,20 Proc. organische Basen, 4,33 Proc. Schwefelsäure, 1,43 Proc. Salzsäure, 1,37 Proc. Ammoniak, 2,63 Proc. Eisen und 31,24 Proc. Mineralsubstanz. In manchen Fällen waren im Staube 6 bis 9 Proc. freie Schwefelsäure und 5 bis 7 Proc. freie Salzsäure vorhanden.

A. Müntz[1]) kritisirte die Einwürfe von Albert-Léwy[2]) gegen die in der Arbeit von A. Müntz und V. Marcano über den *Ammoniakgehalt des Regenwassers und der Atmosphäre*[3]) aufgestellten Schlufsfolgerungen und wies nach, dafs der von Albert-Léwy gefundene hohe Ammoniakgehalt des Regenwassers durch die Wahl einer in der nächsten Nähe einer grofsen Stadt gelegenen Beobachtungsstation bedingt sei, woselbst der Ammoniakgehalt der Atmosphäre, wie bekannt, ein sehr hoher, aber für die allgemeinen Verhältnisse bedeutungsloser ist.

M. Bömer, E. Haselhoff und J. König[4]) haben eingehende Versuche über die *Schädlichkeit von Sodastaub und Ammoniakgas auf die Vegetation* ausgeführt, welche ergaben, dafs die Schädigung bei den verschiedenen Vegetabilien ungleich ist. Das Eindringen der Soda von aufsen in die Blattsubstanz bewirkt tiefgehende Veränderungen in der Function derselben, indem die Blätter (oder die betreffenden Pflanzenorgane) die Wirkung der eingedrungenen Soda dadurch auszugleichen suchen, dafs organische und anorganische Säuren nach den in ihrer Function gestörten Organen hinwandern. Eine Luft, welche das 1000 fache des normalen Gehaltes an Ammoniak besitzt, wirkt schädlich für Pflanzen und Bäume.

A. Petermann und J. Graftian[5]) haben eine gröfsere Arbeit über die Zusammensetzung der Luft begonnen und sich

---

1) Compt. rend. 114, 184. — 2) JB. f. 1891, 2696. — 3) Daselbst. — 4) Landw. Jahrb. 21, 407. — 5) Biederm. Centr. 1892, 793.

zunächst mit dem *Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft* beschäftigt. Die Beobachtungen führten zu der schon bekannten Thatsache, dafs die Jahreszeiten auf den Gehalt der Atmosphäre an Kohlensäure ohne Einflufs sind.

E. Haselhoff[1]) berichtete über Untersuchungen, betreffend die *schädigende Wirkung von kupfersulfat- und kupfernitrathaltigem Wasser auf Boden und Pflanzen.* Die Ergebnisse waren folgende: 1. Lösliche Kupfersalze sind für die Pflanzen schädlich; die schädigende Wirkung tritt bei einem Gehalte von 10 mg Kupferoxyd pro Liter auf, während bei 5 mg Kupferoxyd pro Liter noch keine durchgreifende schädliche Wirkung vorhanden ist. 2. Durch Berieseln mit kupfersulfat- und kupfernitrathaltigem Wasser werden die Pflanzennährstoffe des Bodens, besonders Kalk und Kali, gelöst und ausgewaschen; Kupferoxyd wird vom Boden absorbirt. Durch diese Vorgänge wird die Fruchtbarkeit des Bodens mehr oder weniger herabgemindert. 3. Die schädigende Wirkung solcher kupferhaltiger Berieselungswässer ist bei *Hafer* und *Gerste* gröfser als bei *Gras*; Kupfersulfat ist für *Mais* schädlicher als für *Bohnen.* 4. Durch einen Gehalt von kohlensaurem Calcium im Boden wird die schädigende Wirkung von kupfersulfat- und kupfernitrathaltigem Rieselwasser so lange verringert, als der Boden noch unzersetztes Calciumcarbonat enthält. Ist der Vorrath an letzterem erschöpft, so macht sich der schädliche Einflufs in derselben Weise wie bei einem kalkarmen Boden geltend.

F. W. Dafert[2]) schrieb über die *Classification der Böden des Staates Sao Paulo* (Brasilien).

A. N. Pearson[3]) hat Versuche zur Bestimmung des *Einflusses des Kalkens auf die Porosität des Thonbodens* ausgeführt, welche ergaben, dafs dasselbe in mehr als einer Richtung günstig wirkt.

Ebermayer[4]) schrieb eine Abhandlung über *das Verhalten*

---

[1]) Landw. Jahrb. 21, 263. — [2]) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de Sao Paulo (Brazil) 1892, 49. — [3]) Chem. News 66, 53. — [4]) Biederm. Centr. 1892, 434.

verschiedener Bodenarten gegen Wärme und über den Einflufs der Meereshöhe auf die Bodentemperatur, in Rücksicht auf das Pflanzenleben.

F. Sestini[1]) berichtete über die *chemische Zusammensetzung verschiedener Culturböden von Gura und Godofelassi (Erytrāische Colonie).*

Berthelot und G. André[2]) haben Studien über die *Natur der schwefelhaltigen Verbindungen im Ackerboden* angestellt. Sie bestimmten das Verhältnifs des Gesammtschwefels zu dem als Sulfat enthaltenen Schwefel, sowie zu dem Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt in verschiedenen Ackererden, ohne indefs zu festen Resultaten zu gelangen.

E. W. Hilgard[3]) schrieb über die *Alkaliböden*, *ihre Bewässerung und Drainage.*

P. de Mondésir[4]) besprach die Existenz eines noch nicht erschlossenen *sauren Körpers im Erdböden*; Er ist der Ansicht, dafs derselbe ein saures *Thonsilicat* sei.

R. Sachse und A. Becker[5]) haben eine Studie über das *Verhalten des Eisenoxydes in dem Boden und den Gesteinen* ausgeführt, in welcher Sie eine neue Methode zur *Bestimmung* des im Boden vorhandenen freien, d. h. nicht als Silicat vorhandenen Eisenoxydes benutzten. Diese Methode beruht auf der leichten Reducirbarkeit dieses Eisenoxydes durch Wasserstoff und dem Messen des aus dem reducirten Metall mit Säuren wieder entwickelten Wasserstoffgases.

P. P. Dehérain[6]) besprach das *Verhalten der Phosphorsäure im Boden*, sowie gegenüber verschiedenen Pflanzen; Er empfahl zur Bestimmung der Fruchtbarkeit des Bodens nicht nur die gesammte Phosphorsäure, sondern auch die in Essigsäure lösliche zu bestimmen.

Berthelot und G. André[7]) haben *die den Geruch der Ackererde bedingende Substanz* durch Destillation mit Wasser-

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 337. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 25, 336. — [3]) Report of the University of California 1892. — [4]) Compt. rend. 115, 316. — [5]) Landw. Vers Stat. 41, 453. — [6]) Biederm. Centr. 1892, 728. — [7]) Ann. chim. phys. [6] 25, 334.

dampf, wiederholte Destillation des Uebergegangenen unter Zusatz von etwas Säure und Versetzen der so stark eingeengten Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat als Harz abgeschieden, welches sich nahezu indifferent verhält und nur mit Jod und Kali Jodoform erzeugt.

Dieselben[1]) haben Untersuchungen über die *Absorptionskraft des Bodens und* über *die Fixirung der Ammoniaksalze und der Phosphate durch die Huminsäure* ausgeführt. Danach liegt der Grund des Absorptionsvermögens des Erdbodens in dem gleichen Vermögen der complexen Silicate[2]) und in jenem der Huminsubstanzen. Die Versuche mit Huminsäure ergaben, daſs das Fixirungsvermögen dieser Substanz für Ammoniumphosphate doppelter Art ist, indem sich einerseits Ammoniumsalze der Huminsäure, andererseits jedoch scheinbar unlösliche Verbindungen von Huminsäure mit Phosphorsäure und Ammoniak bilden.

R. Otto[3]) hat in Gemeinschaft mit Falk Versuche über die *Entgiftungskraft des Erdbodens* ausgeführt. Zu den Versuchen wurden Sand- und Humusböden einerseits, sowie Lösungen von *Nicotin* und *Strychnin*sulfat andererseits verwendet. Es ergab sich, daſs die Filtrate ungiftig waren, und daſs bei Sandboden erst nach drei Wochen langer Filtration Strychnin plötzlich in der filtrirten Flüssigkeit auftrat. Besondere Versuche zeigten, daſs diese Entgiftung nicht durch die Mikroben des Bodens bewirkt wurde. Die Untersuchung der einzelnen Bodenschichten ergab, daſs nur die obersten Schichten noch Alkaloïd enthalten; in den von Strychnin freien wurde allerdings eine giftige, organische Stickstoffverbindung aufgefunden, welche jedoch bei Fröschen keinen Starrkrampf hervorbrachte.

A. Müntz[4]) hat Untersuchungen über die *Anforderungen des Weinstockes an den Boden* ausgeführt. Aus den Versuchen berechnete sich der Bedarf an Nährstoffen in Kilogrammen pro Hectar zu: 48,299 Stickstoff, 13,427 Phosphorsäure, 37,322 Kali, 103,639 Kalk und 22,037 Magnesia. Der gröſste Theil der Nährstoffe fand sich in den Blättern des Weinstockes vor.

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 27, 196. — [2]) Vgl. van Bemmelen, JB. f. 1888. 2737. — [3]) Biederm. Centr. 1892, 650. — [4]) Daselbst, S. 615.

F. P. Dunnington und T. C. Whitlock[1]) untersuchten *russische schwarze Erde (Tschernozem)* und *schwarze Erde von Manitoba*; Sie fanden darin in Procenten:

	Manitoba-Erde	Russische Erde
Sand	59,82	53,71
Amorphe Kieselsäure	5,45	12,80
Eisenoxyd	4,00	4,13
Thonerde	7,14	6,04
Titansäure	0,64	0,63
Kalk	0,61	0,75
Magnesia	0,61	0,21
Schwefelsäure	0,03	0,06
Kohlensäure	0,37	0,02
Phosphorsäure	0,13	0,16
Kali (mit Spuren von Natron)	1,91	1,97
Organische Substanz	12,49	14,91
Darin Humus	(0,45)	(0,44)
Darin Stickstoff	(0,44)	(0,31)
Wasser	6,86	5,04

Br. Tacke[2]) besprach die *pflanzenschädlichen Stoffe im Moorboden.* Dieselben sind das aus den unteren Schichten stammende *Schwefeleisen* und seine Oxydationsproducte. Zum qualitativen Nachweis dieser Stoffe dient die sehr empfindliche Probe des Auftretens von schwefliger Säure beim Glühen und die Blaufärbung mit rothem Blutlaugensalz. Manchmal indeſs tritt diese letztere Reaction in den wässerigen Auszügen nicht ein; dann müssen die Sandproben direct mit Blutlaugensalzlösung behandelt werden.

In den Chemical News[3]) wurde eine summarische Uebersicht über die bisherigen Arbeiten und die erzielten Resultate betreffend die *Aufnahme des atmosphärischen Stickstoffs durch die Vegetation*[4]) mitgetheilt.

F. W. Dafert[5]) schrieb über die *Stickstoffbestimmung im Erdboden.*

---

[1]) Am. Chem. J. 14, 621. — [2]) Biederm. Centr. 1892, 729. — [3]) Chem. News 66, 308. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 2122; f. 1887, 2606 f.; f. 1888, 2739 f.; f. 1889, 2704 ff.; f. 1890, 2731 ff. — [5]) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de Sao Paulo (Brazil) 1892, 107.

Berthelot und G. André[1]) haben Ihre Studien über die *Stickstoffverbindungen im Erdboden*[2]) fortgesetzt. Sie fanden nunmehr, daſs bei der Zersetzung dieser Verbindungen, gleichgültig ob dieselbe mittelst Alkalien oder Säuren geschieht, im Allgemeinen das Bestreben herrscht, das Molekulargewicht der entstehenden löslichen Substanzen herabzudrücken.

Berthelot[3]) theilte neue Beobachtungen über *flüchtige Stickstoffverbindungen des Erdbodens* mit[4]). Danach findet in thonhaltigen Sandböden und in stickstoffarmen Thonböden, besonders wenn sie reichlich begossen werden, eine relativ rasche Bildung flüchtiger Stickstoffverbindungen statt. Werden die Böden nicht bewässert, so geht der Proceſs langsam vor sich. Die Hauptmenge dieser flüchtigen Stickstoffverbindungen ist organischer Natur, und nur die geringere Menge besteht aus Ammoniak. Bei stickstoffreichem Ackerboden bildet das letztere die Hauptmenge der flüchtigen Stickstoffverbindungen.

P. Pichard[5]) hat Studien über den *Einfluſs des Verhältnisses von Thon zum organischen Stickstoff in nackten Böden auf die Fixirung und Conservirung des atmosphärischen Stickstoffs und auf die Nitrification* ausgeführt. Danach enthalten vollkommen stickstofffreie Gemenge von Sand und Thon nach sieben Monaten schon ansehnliche Mengen von Stickstoff; die Mengen des fixirten Stickstoffs wachsen annähernd mit dem Gehalte der Mischung an Thon. Ein Theil dieses Stickstoffs findet sich hierbei als Nitrat- und als Ammoniakstickstoff vor. Ein Zusatz von Gyps zur Sand-Thonmischung vermehrt ebenfalls etwas den Stickstoffgehalt derselben, indem er den Verlust an Ammoniumcarbonat herabsetzt; auch steigert ein solcher Zusatz die Menge des Nitrat- und Ammoniakstickstoffs. In ähnlicher Weise verhalten sich Mischungen von Sand, Thon und Baumwollsamenkuchen (eventuell unter Zusatz von Gyps). Der Ersatz des Gypses durch Kalk steigert jedoch den Stickstoffverlust bedeutend.

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 25, 314. — [2]) JB. f. 1887, 2287. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 25, 330. — [4]) JB. f. 1891, 2694 f. — [5]) Compt. rend. 114, 81; Biederm. Centr. 1892, 731.

Der günstige Einflufs des Thones macht sich auch in vollkommenen Böden gut bemerkbar. In Böden, welche 2 bis 3 g organischen Stickstoff per Kilogramm enthalten, läfst sich noch der conservirende Einflufs des Thones erweisen, nicht aber findet eine Stickstoffaufnahme aus der Atmosphäre mehr statt. In kalkarmen, gegypsten Kiesel-Thonböden ist der Einflufs der Menge des Thones auf die Nitrification des Stickstoffs, bei gleichem Gehalte an organischem Stickstoff, sehr ungleich. Die Steigerung des organischen Stickstoffs von 1 bis auf 3 g per Kilogramm Boden ist der Nitrification direct ungünstig. Aus diesen experimentell gefundenen Thatsachen zog Er zum Schlusse die für die Praxis nöthigen Folgerungen. — In einer weiteren Untersuchung über die *Nitrification des Humus und der unangegriffenen organischen Substanz*, sowie über *den Einflufs des Stickstoffgehaltes im Humus auf die Nitrification* gelangte P. Pichard[1]) ebenfalls zu dem Schlusse, dafs ein hoher Stickstoffgehalt die Nitrification verringere. In humusreichen Böden wird man mit Vortheil Gemenge von Kalkstein, Gyps und Thon verwenden, wodurch der Stickstoffverlust verringert und die Nitrification beschleunigt wird.

Berthelot[2]) hat neue Studien über die *Fixirung von atmosphärischem Stickstoff durch die Mikroben* ausgeführt[3]). Bei den diesbezüglichen Versuchen wurden natürliche und künstliche *Huminsäure* (erstere war stickstoff- und aschehaltig, letztere jedoch stickstofffrei und aschefrei), sowie eine wässerige Flüssigkeit, enthaltend grünliche Organismen, welche sich in gewöhnlichem Wasser gebildet hatten, verwendet. Die Versuche ergaben für die natürliche Huminsäure nach etwa viermonatiger Dauer einen beträchtlichen Stickstoffgewinn, während jene mit künstlicher Huminsäure nur eine geringe Stickstoffzunahme zeigten. Die Fixirung des Stickstoffs geschieht nicht einfach bei der Oxydation der Huminsäure im Lichte, sondern wird wesentlich gefördert durch die Anwesenheit von Mikroben. — Th. Schlösing[4]) kritisirte die Ansichten Berthelot's, worauf Letzterer[5])

[1]) Compt. rend. 114, 490. — [2]) Daselbst 115, 569. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 2122; f. 1887, 2606 f.; f. 1888, 2739 f.; f. 1889, 2704 ff.; f. 1890, 2731 ff. — [4]) Compt. rend. 115, 636. — [5]) Daselbst, S. 637.

eine Einwendung und Schlösing[1]) noch eine Erwiderung schrieb.

E. Chuard[2]) berichtete über die *Existenz des Nitrificationsphänomens in sauren Humusböden.* Mehrere *Torferden* enthielten im frischen Zustande 1,25 bis 1,66 Proc. Stickstoff, 33 bis 50 Proc. organische Substanz, 20 bis 30 Proc. Mineralsubstanz und Wasser. Im frisch gestochenen Zustande enthielten dieselben keinen Nitratstickstoff; beim Liegen an der Luft wuchs jedoch der Gehalt an diesem Stickstoff bedeutend, trotz der sauren Reaction des Bodens. Diese Nitrification scheint durch andere Umstände bedingt zu sein, als die gewöhnliche; denn Zugaben von alkalischen Mitteln oder von Gyps vermindern das Nitrificationsvermögen der Torferde. Es ist nach diesen Befunden die Anwendung der Torferde als *Düngemittel* zu empfehlen.

Th. Schlösing Sohn und E. Laurent[3]) haben von Neuem Versuche über die *Fixirung von freiem Stickstoff durch Pflanzen*[4]) ausgeführt und sind abermals zu der Beobachtung gelangt, dafs Hafer, Raps, Gramineen und Kartoffeln unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen Stickstoff in mefsbaren Mengen nicht aufgenommen hatten. In weiteren Versuchen fanden Sie wieder bestätigt, dafs niedere Pflanzen, wie Algen und Moose, freien Stickstoff wahrscheinlich unter Vermittelung des Chlorophylls und nicht durch Mikroben in reichlichen Mengen aufzunehmen vermögen. — Duclaux[5]) und Berthelot[6]) schrieben zur vorstehenden Abhandlung Bemerkungen.

A. Gautier und R. Drouin[7]) haben Studien über die *Fixirung des atmosphärischen Stickstoffs durch den Boden und die Vegetabilien* ausgeführt. Aus den gewonnenen Resultaten zogen Sie folgende Schlüsse: 1. Der nackte Boden entnimmt der Atmosphäre eine ansehnliche Menge Stickstoff unter der Bedingung, dafs er oxydirbare organische Substanzen enthält. 2. Die Oxyde und Salze des Eisens beschleunigen diesen Vor-

---

[1]) Compt. rend. 115, 703. — [2]) Daselbst 114, 181. — [3]) Daselbst 115, 659, 732. — [4]) Vgl. JB. f. 1890, 2732. — [5]) Compt. rend. 115, 735. — [6]) Daselbst S. 737. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 7, 53, 84.

gang, sind jedoch hierzu nicht unbedingt nothwendig. 3. Der so gewonnene Stickstoff wird dann in organischen Stickstoff umgewandelt. 4. Der nackte Boden verliert fortwährend Ammoniakstickstoff, der ihm durch den Wind und Regen zugeführt wird, oder der sich durch Fermentationsvorgänge in ihm selbst bildet. Die monocellularen Algen fixiren den Stickstoff als organischen Stickstoff. 5. Die Durchlässigkeit, Zertheilung und Aufhäufung des Bodens spielen bei der Fixirung des Stickstoffs eine wichtige Rolle; die dichten Böden fixiren bis 13 Mal so wenig Stickstoff als die durchlässigen. 6. Die Intervention der Leguminosen verdoppelt die Menge des fixirten Stickstoffs. 7. Die niederen Organismen und insbesondere die verschiedenen an der Oberfläche des Bodens wachsenden Algen interveniren bei der Anreicherung des Stickstoffs durch den Boden.

H. Immendorf[1]) lieferte *Beiträge zur Lösung der „Stickstofffrage“*. Auf Grund der ausgeführten, ausgedehnten Untersuchungen gelangte Er zu folgenden Schlüssen: 1. Bei der *Verwesung* stickstoffhaltiger Substanzen kann, unabhängig von der Salpeterbildung, ein Verlust an freiem Stickstoff eintreten, während dieser Proceſs bei der *Fäulniſs* unter Luftabschluſs oder beschränktem Luftzutritt nicht stattfindet. 2. Es ist noch nicht erwiesen, ob bei der *Nitrification* des Ammoniaks, wenn dieselbe bei reichlicher Ventilation verläuft, Stickstoffverluste durch Auftreten freien Stickstoffs stattfinden können. 3. Eine Vermehrung des gebundenen Stickstoffs durch Fixirung des Elementes findet nicht nur, wie Berthelot[2]) angiebt, in stickstoffarmen Böden statt, sondern kann auch in Materialien verlaufen, welche an Stickstoffverbindungen reich sind. Mit Sicherheit können wir noch nicht Verhältnisse schaffen, um den Proceſs eintreten zu lassen. 4. Die *Superphosphate* sind ganz vortreffliche Mittel zur Conservirung des *Stallmistes*. Es entstehen, wenn dieselben in ausreichender Menge zur Verwendung kommen, auch beim Zutritt der Luft weder Verluste durch Verflüchtigung von Ammo-

[1]) Landw. Jahrb. **21**, 281. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 2122; f. 1887, 2606 f.; f. 1888, 2739 f.; f. 1889, 2704 ff.; f. 1890, 2731 ff.

niak noch durch Freiwerden von Stickstoff. 5. *Superphosphatgyps* ist ein nicht so gutes Mittel für die *Dünger*conservirung wie die Superphosphate; seine ammoniakbindende Kraft ist weit geringer, jedoch werden auch mittelst Superphosphatgypses Stickstoffverluste durch Freiwerden desselben verhütet. 6. *Gyps* und *Kaïnit* stehen hinter den genannten Conservirungsmitteln an Werth bedeutend zurück. Wenngleich ihre Fähigkeit, Ammoniak zu binden, besonders in feuchten, gährenden Substanzen nicht unbedeutend ist, so sind doch beim Zutritt der Luft Stickstoffverluste zu befürchten. 7. *Ackerboden* in nicht sterilisirtem Zustande zeigte nach einem Verwesungsprocefs die Fähigkeit, Wasserstoff mit Sauerstoff zu vereinigen. Höchst wahrscheinlich sind Bacterien die Verursacher dieses Vorganges. 8. Mit Sicherheit ist bis heute noch keine Bacterienart rein gezüchtet worden, der man unbedingt die Fähigkeit zuschreiben mufs, den freien Stickstoff der Atmosphäre zu binden, wenngleich es sicher verbürgte Thatsache ist, dafs die *Leguminosen* durch Beihülfe gewisser, bekannter Bacterien im Stande sind, den freien Stickstoff zu ihrem Nutzen zu verwenden.

B. Frank[1]) hat eingehende Versuche über *die Assimilation von freiem Stickstoff bei den Pflanzen in ihrer Abhängigkeit von Species, von Ernährungsverhältnissen und von Bodenarten* ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben: Allen Pflanzen, Leguminosen wie Nichtleguminosen, kann der freie Luftstickstoff zur Ernährung nutzbar gemacht werden, d. h. ein mehr oder weniger grofser Theil des in den Ernten enthaltenen Stickstoffs ist von den Pflanzen aus der *Luft* aufgenommen worden. Dessen ungeachtet kann man den gebundenen Stickstoff im Ackerboden für den Pflanzenbau im Ganzen nicht entbehren, jedoch in sehr ungleichem Grade bei den einzelnen Culturpflanzen. Um auf den leichtesten, stickstoffärmsten Bodenarten den Höchstbetrag an Erntestickstoff zu gewinnen, ohne dem Boden eine Stickstoffdüngung zu geben, giebt es nur eine *Legumisose*, die gelbe *Lupine*. Dagegen liefert die *Erbse* auf stickstofffreiem Boden

[1]) Landw. Jahrb. 21, 1.

im Verein mit dem Symbiosepilze den Höchstertrag an Erntestickstoff erst dann, wenn sie zugleich durch gebundenen Stickstoff (Nitrate) ernährt wird. Auf guten, humus- und stickstoffreicheren Böden ist die gelbe Lupine überhaupt nicht am Platze, indem sie hier auch im Symbiosezustande weniger Stickstoff aus der Luft assimilirt und geringere Stickstoffernten liefert als auf stickstoffarmem Boden. Dagegen erzielen die Erbse und der *Rothklee* auf diesen Bodenarten einen gröſseren Erfolg bezüglich der Erwerbung von Stickstoff aus der Luft als auf den leichten, stickstoffarmen Böden, auch wenn letztere mit Kalk, Kali und Phosphat in genügender Weise gedüngt sind. Die den Boden an Stickstoff bereichernde Wirkung der Leguminosen, welche auf dem Zurückbleiben der stickstoffreichen Wurzelreste im Boden beruht, findet nicht nur auf den stickstoffarmen, sondern auch auf den besseren und humusreichen Böden statt. Die Nichtleguminosen dagegen verbessern durch ihre Ernterückstände gegenüber dem Quantum von gebundenem Stickstoff, den sie dem Boden entziehen, den letzteren nur wenig; aber auch sie entlehnen einen Theil ihres Stickstoffbedarfes aus der Luft. Die Hypothese Hellriegel's [1]), daſs im Pflanzenreiche eine Ueberführung des elementaren Stickstoffs in Stickstoffverbindungen einzig durch den Symbiosepilz der *Leguminosen* geschehe, hat sich nicht bestätigt. Die Assimilation des freien Stickstoffs ist eine über das ganze Pflanzenreich und unter den verschiedensten Pflanzenformen verbreitete Lebenserscheinung. Die Stickstoffverbindungen sind die eigentliche Jugendnahrung der Pflanzen bezüglich des Stickstoffs. In dem Maſse, als die Pflanzen den schwächlichen Jugendzustand überwunden haben, kommt ihre Fähigkeit (besonders durch ihren Blattapparat), elementaren Stickstoff zu assimiliren, energischer zum Ausdruck. Wie bei den Nichtleguminosen die Assimilation des freien Stickstoffs überhaupt ohne Pilzhülfe erfolgt, so ist bei den Leguminosen hierzu der Pilz auch keine nothwendige Bedingung. Ob überhaupt in dem Rhizobium selbst eine Kraft der Stickstoff-

---

1) 1888, in den JB. nicht übergegangen.

assimilation liegt, ist unwahrscheinlich geworden durch die Beobachtung, dafs dieser Pilz bei seiner Entwickelung aufserhalb der Leguminose für sich allein eine nur äufserst träge Assimilation von freiem Stickstoff wahrnehmen läfst.

A. Petermann[1]) lieferte *Beiträge zur Stickstofffrage* als Fortsetzung zu den bereits früher mitgetheilten Versuchen[2]). Er hat nunmehr solche mit Bohnen und Gerste in mit einem Kleefeldauszuge inficirten Sandboden ausgeführt, welche ergaben, dafs der Stickstoffgewinn bei Zufuhr reichlicher Mineral*düngung* gröfser ist, und dafs sich der atmosphärische Stickstoff nicht allein an der Vegetation der Bohne, sondern auch an jener der Gerste betheiligt, die keine Wurzelknöllchen trägt. Bei weiteren Versuchen wurde die Vegetation der Pflanzen in einem eigenen Apparat in einer von Stickstoffverbindungen befreiten Luft vorgenommen. Auch aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Gerste Stickstoff und zwar elementaren Stickstoff aufnimmt. Inwieweit auch hier Mikroorganismen die Aufnahme des Elementes durch die Pflanze vermitteln, festzustellen, das bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

P. Pichard[3]) hat Seine Studien über die Nitrification[4]) fortgesetzt und nunmehr den *Einflufs von Eisen- und Calciumsulfat auf die Conservirung des Stickstoffs in nackten Böden und auf die Nitrification* studirt. Danach bewirkt die Zugabe von Eisensulfat zu reinem Sandboden eine wesentliche Einschränkung des Stickstoffverlustes und einen Gewinn an Ammoniak- wie Salpetersäure-Stickstoff. Ist der Sandboden mit Thon gemischt, so reducirt Eisensulfat den Stickstoffverlust nicht merklich, steigert jedoch den Salpeterstickstoffgewinn und vermindert den Gewinn an Ammoniakstickstoff. Wurde dem Sandboden kohlensaurer Kalk beigemengt, so verhinderte Eisensulfat den Stickstoffverlust nicht merklich; dagegen nahm der Salpeterstickstoff ab und der Ammoniakstickstoff zu. In mit Thon und Calciumcarbonat gemischtem Sandboden bewirkt Eisensulfat eine

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 23, 338; Chem. Centr. 1892b, 880.. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2731. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 25, 271. — [4]) JB. f. 1884, 1762; f. 1890, 2733.

Verminderung des Stickstoffverlustes bei gleichzeitiger Verminderung des Salpeterstickstoffgewinnes; gröfsere Mengen von Eisensulfat rufen jedoch bei geringerem Stickstoffverlust eine Verminderung des Gewinnes an Ammoniakstickstoff und eine Steigerung von Salpeterstickstoff hervor. *Eisenlactat* wirkt in Kalk-Thon-Sandboden sehr günstig, indem es den Stickstoffverlust beinahe ganz verhindert, den Gewinn an Salpeterstickstoff steigert und jenen an Ammoniakstickstoff stark vermindert. *Eisenoxyd* bewirkt nicht die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz; es mäfsigt die energische Wirkung des Calciumcarbonates und befördert die Nitrification. Die Salze des Eisens im Allgemeinen scheinen den Fermenten, welche die stickstoffhaltige Substanz zersetzen, nützlich zu sein; die organischen Eisensalze befördern jedoch die Nitrification. Das Calciumsulfat ist in Bezug auf das Nitrificationsvermögen den Eisensalzen überlegen; es hindert auch nicht die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz durch Fermente.

A. Ch. Girard[1]) beschrieb in einem längeren Artikel die *Gewinnung und die Eigenschaften der* verschiedenen in der Agricultur gebräuchlichen *Dünger.*

B. Terne[2]) schrieb einen Bericht der Verhandlungen der IX. Jahresversammlung der officiellen Agriculturchemiker zu Washington (August 1892), in welchem Er speciell die für die *Untersuchung von Düngemitteln* angenommenen Methoden mittheilte.

W. H. Brewer[3]) erstattete den Bericht der Connecticut Agricultural Experiment Station für das Jahr 1891. Derselbe enthält neben Anderem hauptsächlich die *Classification und Untersuchung von Düngemitteln.*

H. Schlösing[4]) hat Studien über den Einflufs der *Vertheilung des Düngers im Erdboden* auf die Nutzbarmachung desselben ausgeführt. Seine Versuche ergaben, dafs unter den von Ihm eingehaltenen Bedingungen der Dünger besser verwerthet

---

1) Monit. scientif. [4] 6b, 705, 797. — 2) U. S. Department of Agriculture, Bull. Nr. 31. — 3) New Haven 1892. — 4) Compt. rend. 115, 698, 768.

wurde, wenn er in Linien gestreut, als wenn er mit dem Boden gemengt wurde.

Einem Bericht von M. Gerlach[1]) über *Neuerungen in der Düngerfabrikation* konnte Nachstehendes entnommen werden: Die Société d'Enrichissement des Craies phosphatées hat zur *Abscheidung von Calciumcarbonat aus Phosphatkreide* vorgeschlagen, die Rohphosphate zu calciniren, dann zu mahlen, mit Wasser zu bespritzen und das specifisch leichtere Kalkhydrat von dem schwereren Phosphate abzuschlämmen. — Zum gleichen Zwecke sollen nach Dumonceau und auch nach Nicolas die Roh*phosphate* calcinirt, sodann mit Wasser und Schwefel erhitzt werden, wodurch leicht lösliche Schwefel-Calciumverbindungen resultiren, aus welchen der Schwefel leicht wieder abgeschieden werden kann. — Simpson wendete zum gleichen Zwecke anstatt Schwefel Schwefelwasserstoff an, wobei die entstehenden Schwefelcalciumlaugen entweder direct mit Kohlensäure oder erst mit Natriumsulfat behandelt wurden; im letzteren Falle wurden aus den Lösungen der Schwefelnatriumverbindungen Soda und Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure gewonnen. — Brochon extrahirte zu demselben Zwecke die calciumcarbonathaltigen *Phosphate* mit Wasser und Kohlensäure unter Druck. — Reifs hielt einen interessanten Vortrag über die *verschiedenen Thomasschlacken* (Block- und Flufsschlacke). — Nach Morgen kommt eine neue Schlacke, die *Taffinschlacke*, in den Handel, welche die Phosphorsäure in einer viel schwerer löslichen Form als die Thomasschlacke enthält. — Nach Hennin sollen zur continuirlichen *Gewinnung von Gas und Ammoniak* Luft oder Sauerstoff und Dampf über glühendes Brennmaterial geleitet werden. Temperatur und Zufuhr der Gase sind so zu reguliren, dafs die gebildete Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt und aller Dampf zersetzt wird. — Uhl und Comp. gewannen *Ammoniak aus Melasserückständen*, ohne dieselben zu verkohlen, und zwar unter gleichzeitiger Darstellung von Oxalsäure und Alkalisalzen.

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 713.

P. Wagner[1]) besprach in einer Arbeit über *„einige Zeit- und Streitfragen aus dem Gebiete der Düngerlehre“* einige Düngungsfragen, u. A. diejenige, wie das Ammoniumsulfat im Vergleich zum Chilisalpeter wirkt, und gab Vorschläge zu Felddüngungsversuchen mit Futterrüben. Anschliefsend daran veröffentlichte Er den Bericht über die Thätigkeit der landwirthschaftlichen Versuchsstation Darmstadt für das Jahr 1891.

O. Kellner, Y. Kozai, Y. Mori und M. Nagaoka[2]) haben eingehende *Düngungsversuche für Reis* ausgeführt. Aus dieser Arbeit möge hier nur hervorgehoben werden, dafs die Ausnutzung stickstoffhaltiger Düngemittel auf bewässertem Boden eine bedeutend höhere ist als auf trockenem Ackerlande, und dafs für Länder mit wärmerem Klima und reichlichem Regenfall die stark aufgeschlossenen Düngemittel bei weitem nicht die Bedeutung wie für die gemäfsigte und kalte Zone haben. Sie haben auch den Düngewerth von *Astragalus lotoides* Lam. untersucht, welche Leguminose in Japan mitunter als Gründünger auf den Reisfeldern angebaut wird.

De Vogüé[3]) hat gefunden, dafs bei der *Düngung mit den Ammoniakwässern der Gasanstalten* eine wesentliche Steigerung des Ernteerträgnisses eintrat. In Folge dessen suchte Er dieses Ammoniak durch Stroh zu fixiren und so einen werthvollen Dünger zu erzielen. Die diesbezüglichen Versuche ergaben sehr günstige Resultate.

P. Wagner[4]) hat Versuche mit *Ammoniumsulfat als Düngemittel* im Vergleiche mit Chilisalpeter ausgeführt. Das Ammoniumsulfat übt danach, selbst in concentrirter Form, keine schädigende Wirkung auf die Vegetation aus. Eine Minderwirkung des Ammoniakstickstoffs gegenüber dem Salpeterstickstoff tritt nur in Böden ein, die arm sind an Calciumcarbonat. Auch ein geringer Gehalt des Bodens an Kali beeinflufst in ungünstigem Sinne die Wirkung des Ammoniumsulfats; in solchen Fällen erhöht eine Beigabe von Kochsalz, Viehsalz oder natronhaltigen

---

[1]) Biederm. Centr. 1892, 741. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 41, 295. — [3]) Compt. rend. 115, 25. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 985.

Kalisalzen die Wirkung des Ammoniumsulfats. Wenn alle für die Wirkung der Ammoniak- und Salpeterdüngung erforderlichen Bedingungen erfüllt sind, so beträgt die Wirkung des Ammoniakstickstoffs rund 90 Proc. der Wirkung einer entsprechenden Menge Chilisalpeter. Nur bei anhaltenden Regengüssen und bei reichlicher, wiederholter *Kainit*düngung übersteigt die Wirkung des Ammoniumsulfats jene des Chilisalpeters.

J. Stoklasa[1]) hat vergleichende *Düngungsversuche mit Chilisalpeter und Ammoniumsulfat für Zuckerrüben* auf einem Boden aus Gneifs- und Granitanschwemmungen, denen Sandsteindetritus beigemengt war, ausgeführt. Der Boden war während 10 Jahren mit Teichschlamm gedüngt worden. Die Versuche erwiesen, dafs das Sulfat in Böden, die nicht genug Kalk enthalten, wenig geeignet ist. Der Chilisalpeter ergab neben Phosphorsäure die gröfsten Erträge und die besten Qualitäten der Zuckerrübe. Man erreicht jedoch mit Ammoniumsulfat unter Mitwirkung von Calciumcarbonat in Lehm- und lehmigem Sandboden dieselbe Wirkung für die Production der Rüben wie bei Verwendung von Chilisalpeter.

J. Sebelien[2]) hat einige *Culturversuche mit verschiedenen Formen von Stickstoff- und Kalidüngung im Sommer 1891 ausgeführt.* Aus den gewonnenen Resultaten sei hervorgehoben, dafs die Kalisalze zwar eine deutliche Einwirkung auf den Ernteertrag (bei *Gerste*) hatten, wenn der Stickstoff als Nitrat gegeben wurde, dafs aber die Steigerung im Ernteertrage ausblieb, wenn die Stickstoffdüngung aus Ammoniumsulfat bestand. Kaliumchlorid scheint eine gröfsere Körnerentwickelung, Kaliumsulfat einen etwas gröfseren Strohertrag zu bewirken.

O. Loew[3]) hat Untersuchungen über die *Bedeutung der Kalk- und Magnesiasalze in der Landwirthschaft* ausgeführt, welche ergaben, dafs, obwohl ein nothwendiger Bestandtheil der Pflanzennahrung, dennoch Magnesiasalze es sind, die bei gewissem Ueberschufs schädlich wirken wie kein anderes Nährsalz. Ist

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 589. — [2]) Biederm. Centr. 1892, 809. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 41, 467.

zu viel Magnesia im Verhältnifs zum Kalk vorhanden, so ist eine pathologische Wurzelentwickelung oder ein baldiger Tod der Wurzeln die Folge; ist aber zu wenig vorhanden, so wird die Entwickelung der Pflanzen verzögert. Auf niedere Pilze wirken Magnesiasalze selbst bei Ausschlufs von Kalksalzen nicht schädlich ein.

A. F. Hollemann[1]) hat Studien über die *Bekalkung von steifen Kleiböden* ausgeführt und gelangte zu nachstehenden Schlufsfolgerungen: 1. Ist der in kohlensaurem Wasser lösliche Kalkgehalt eines steifen Kleibodens ungefähr 0,15 Proc. oder niedriger, so wird er sich durch Bekalkung verbessern lassen. 2. Ist sein Kalkgehalt über 0,5 Proc., so wird dies nicht der Fall sein; muthmafslich werden alsdann organische Düngemittel helfen können.

G. Marek[2]) hat *Düngungsversuche* angestellt, um die *Wirkung der schwefelsauren, salpetersauren und phosphorsauren Salze*, sowie anderer Salze *auf die Keimung und Entwickelung des Winterroggens und der Zuckerrübe* zu studiren. Für Winterroggen fand Er die gröfste Wirksamkeit bei den stickstoffhaltigen Salzen, allem voran bei dem Ammoniumsulfat. Diesen folgten der Reihe nach die Sulfate (besonders das Kalium- und das Magnesiumsulfat), sowie die Chloride (besonders das Chlorkalium); Chlorcalcium und Chlormagnesium erwiesen sich hier nicht schädlich. Zinn- und Zinksulfat, Schwefelkalium und Silbernitrat gaben ungünstige Resultate. Bei den Versuchen mit Zuckerrüben hatten die salpetersauren Salze und vor diesen das Ammoniumsulfat die gröfsten, die Sulfate die kleinsten Wurzelkörper gebildet. Umgekehrt jedoch lieferten die Sulfate die zuckerreichsten und die stickstoffhaltigen Salze die zuckerärmsten Rüben.

Maercker[3]) hat den *Einflufs der Phosphorsäuredüngung auf den Zuckergehalt und den technischen Werth der Zuckerrüben* studirt, wobei Er zu dem Schlusse gelangte, dafs die mit Phosphorsäure gedüngten Rüben, trotzdem gerade das Versuchs-

[1]) Land. Vers.-Stat. 41, 37. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 678. — [3]) Biederm. Centr. 1892, 804.

jahr (1891) ausnahmsweise hohe Erträge aufzuweisen hatte, welche naturgemäfs hohe Anforderungen an den Phosphorsäurevorrath des Bodens stellten, keinen erheblich höheren Ertrag gaben als die ohne diese Düngung angebauten.

M. Stahl-Schröder[1]) hat Versuche über das *Zurückgehen des in Wasser löslichen phosphorsauren Kalkes im Boden* angestellt. Es kam hierbei dreierlei Material in Anwendung, nämlich Kreide von Rügen mit 93,2953 Proc. Calciumcarbonat, Lehmboden aus der Umgebung von Berlin mit 0,215 Proc. Calciumcarbonat und sandige, humusarme Ackererde von Rixdorf mit 0,842 Proc. Calciumcarbonat. Aus den Versuchen mit Kreide geht das ungemein rasche Zurückgehen des *Superphosphates* in Gegenwart gröfserer Mengen von Calciumcarbonat hervor. Bei dem Lehmboden war die Einwirkung viel geringer, indem in 20 Tagen etwa die Hälfte der löslichen Phosphorsäure unlöslich geworden war. Das Fortführen des Restes an löslicher Phosphorsäure in tiefere Schichten durch den Regen ist hier wegen der Undurchlässigkeit des Lehmbodens für Wasser nicht zu befürchten. Bei dem sandigen Boden trat anfangs ein rasches Zurückgehen der Phosphorsäure ein, doch fand nach 20tägiger Einwirkung beinahe Uebereinstimmung mit dem Lehmboden statt. Hier ist jedoch das Auswaschen mit dem Regen zu befürchten, weshalb für solche Böden hauptsächlich präcipitirter phosphorsaurer Kalk, sowie *Thomasschlacken*- und *Phosphorit*mehle verwendet werden sollten.

O. Foerster[2]) hat eingehende Untersuchungen über *die Bildung und das Verhalten basischer Calciumphosphate*[3]) und ihre Beziehungen zur *Thomasschlacke* ausgeführt. Durch Behandeln der verschiedensten Calciumphosphate (Mono-, Di-, Tri- und Pyrocalciumphosphat) mit genügenden Mengen nicht zu concentrirter Alkalilaugen konnte Er stets folgendes *Calciumphosphat* $(Ca_3P_2O_8)_3Ca(OH)_2$ resp. $(Ca_3P_2O_8)_3CaO$ erhalten. Dem Tetracalciumphosphat und der Thomasschlacke konnte die Phosphor-

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 1078. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 13. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 2024, 2038; f. 1889, 2716.

säure auf gleichem Wege leichter entzogen werden, so dafs ein Product mit 5 Mol. Calciumoxyd auf 1 Mol. Phosphorsäure resultirte. Die Verbindung $(Ca_3P_2O_8)_3Ca(OH)_2$ ist, so lange sie das Wasser chemisch gebunden enthält, in Citronensäure vollkommen löslich; Zuckerlösung entzieht ihr jedoch keinen Kalk. Durch Trocknen wird sie nahezu, durch Glühen ganz unlöslich unter Bildung der wasserfreien Verbindung. Die kalkreichen Zersetzungsproducte der Calciumphosphate scheinen keine chemischen Verbindungen, sondern Gemische des Körpers $(Ca_3P_2O_8)_3Ca(OH)_2$ mit unverbundenem Calciumhydroxyd zu sein. Durch schmelzende Alkalien kann den Calciumphosphaten sämmtliche Phosphorsäure entzogen werden. Aehnliche Producte wie durch Einwirkung von Laugen konnten durch Glühen getrockneter Mischungen von wässeriger Phosphorsäure, Mono-, Di- oder Tricalciumphosphat mit soviel überschüssigem Kalk, als zur Bildung basischer Salze erforderlich war, erhalten werden. Durch Glühen der Thomasschlacke wird nur ein sehr geringer Theil der löslichen Phosphorsäure unlöslich, und ebenso nimmt die Menge des in Zuckerlösung löslichen Kalkes durch das Glühen ab. Diese beiden Thatsachen sucht Er dadurch zu erklären, dafs die durch Zersetzung aus dem Tetraphosphat entstehenden *Verbindungen* $(Ca_3P_2O_8)_3CaO$ und $(Ca_3P_2O_8)_3CaSiO_3$ in feinster Vertheilung sich vorfinden, und dafs in der Schlacke Substanzen vorhanden sind, welche den frei werdenden Kalk binden. Andere Versuche ergaben, dafs durch länger anhaltendes Glühen selbst bei mäfsiger Temperatur gröfsere Mengen der Metalloxyde unlöslich werden, während die Löslichkeit der Phosphorsäure nur noch unwesentlich abnimmt; ferner, dafs ein Zuschlag von Kalk, der als fester und nicht allzu fein vertheilter Körper nur zum geringsten Theile chemich wirksam sein kann, den Uebergang des *Körpers* $(Ca_3P_2O_8)_3CaS$ in Triphosphat anscheinend zum Theil verhindert. Es ist demnach auf die Behandlung der Schlacken nach dem Entfernen aus den Birnen mehr Sorgfalt zu verwenden; sie sollen rasch gekühlt und möglichst wenig der Luft ausgesetzt werden. Das verschiedene Verhalten des Tetraphosphats als Pflanzennährstoff gegenüber dem sich sonst gleich verhaltenden Triphos-

phate sucht Er durch die verschiedene Bindungsweise des Calciums in diesen Salzen zu erklären.

H. A. Huston [1]) ermittelte den *Verlust*, welchen verschiedene *Phosphatproben beim Erhitzen* auf 100° (im Wasserbade und im Wasserstoffstrome), 107° (im Toluolbade), 135° (im Luftbade) und 135 bis 137° (im Xylolbade) erleiden, und empfahl zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Phosphaten das Erhitzen der Proben während fünf Stunden auf 100° im Wasserbade.

H. Otto [2]) hat Versuche über die *Löslichkeit der Phosphorsäure von Knochenmehlen* ausgeführt [3]), sowie gefunden, dafs die Phosphorsäure des fettfreien, unentleimten Knochenmehles an sich sehr leicht löslich ist, und dafs das letztere in Folge seines hohen Leimgehaltes einen bedeutenden Düngewerth besitzt.

O. Jaehne [4]) berichtete über *Herstellung superphosphathaltiger Düngemittel aus eisenreichen Phosphaten* [5]). Danach wird ein Theil des *Koprolithen*mehles (oder anderer eisenreicher Phosphate) mit einer Lösung von 1,5 Thln. Disulfat (Abfallproduct der Schwefel- und Salpetersäurefabrikation mit etwa 30 Proc. freier Schwefelsäure) in 6 Thln. Wasser angerührt. Die freie Säure schliefst das Phosphat auf, greift aber das Eisenoxyd nur wenig an. Nach der Filtration vom Gyps dampft man zur Trockne ein. Das erzielte Product besteht aus Natriumsulfat, einbasisch phosphorsaurem Kalk und Phosphorsäure; mit dem getrennten Gyps wieder gemischt bildet es ein hervorragendes Conservirungsmittel für Stalldünger.

M. A. v. Reis [6]) hat eine Untersuchung ausgeführt über die Ursachen der verschiedenen *Härteeigenschaften der Thomasschlacken*, sowie auf Grund zahlreicher Analysen gefunden, dafs bei einem Verhältnifs von Eisenoxyd zu Eisenoxydul wie 1:3 die Schlacke eine gute Beschaffenheit (leichtes Vermahlen), und zwar um so bessere zeigt, je mehr das Eisenoxyd überwiegt; wo aber das Oxydul dieses Verhältnifs überschreitet, wird die Schlacke

---

1) U. S. Department of Agriculture, Bull. Nr. 35, S. 47. — 2) Chemikerzeit. 1892, 1128. — 3) Vgl. P. Wagner, JB. f. 1886, 1921. — 4) Zeitschr angew. Chem. 1892, 231. — 5) JB. f. 1891, 2701 f. — 6) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 229.

hart und schwer mahlbar. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Zersetzung der Ferrate in langsam gekühlten, gut mahlbaren Schlacken; in rasch abgekühlten dagegen finden die Ferrate nicht Zeit zur Zersetzung.

Im Auftrage der landwirthschaftlichen Gesellschaft in Smålenene in Norwegen [1]) wurden für den dortigen lehmigen Boden vergleichende *Düngeversuche mit* Kalisalz, Chilisalpeter, *Thomasphosphat*, *Superphosphat*, sowie solche *ohne Phosphorsäure* ausgeführt, welche die Ueberlegenheit der Thomasphosphatdüngung ergaben.

C. L. Wiklund [2]) hat Untersuchungen über *die Phosphorsäure im Moorboden und ihre Bestimmung* ausgeführt, wobei Er zu folgenden Resultaten gelangte: Das Eggertz-Nilson'sche Verfahren [3]) läfst in kalk- und eisenreichen Moorbodenproben nicht sämmtliche präexistirende Phosphorsäure finden. Aus solchen Proben wurde durch Verwendung stärkerer Säure oder durch wiederholte Extraction mit 4procentiger Salzsäure erheblich mehr Phosphorsäure ausgezogen als bei genauer Innehaltung der Eggertz-Nilson'schen Vorschriften. Es ist nicht als erwiesen zu betrachten, dafs die bei dem genannten Verfahren in Lösung gehende Phosphorsäuremenge das Maximum der auf allen Moorböden vorhandenen, für die Pflanzen assimilirbaren Phosphorsäure abgiebt. Die nach dem gleichen Verfahren gefundenen Phosphorsäuremengen bieten keinen Anhalt, um daraus bemessen zu können, ob ein Boden für den Anbau irgend eines Gewächses der Zufuhr von Phosphorsäure bedarf oder nicht. Ausgeführte Versuche sprechen für die Auffassung von Eggertz, dafs an der Constitution der „Mullkörper“ ein gewisser Phosphorgehalt betheiligt sei.

Ulbricht [4]) studirte die *Wirkung verschiedener Phosphate auf Hochmoorboden*; Er gelangte zu dem Resultate, dafs die Rohphosphate (phosphorsäurereiche *Apatite*, Rohphosphate, Rohphosphorite) bei hinreichend feiner Mahlung selbst in gekalkten

[1]) Biederm. Centr. 1892, 448. — [2]) Daselbst, S. 7. — [3]) JB. f. 1889, 2712. — [4]) Biederm. Centr. 1892, 446.

Hochmoorböden das Thomasschlackenmehl und, wenn die Phosphorsäure in doppelter Menge angewendet wird, auch die Superphosphate ersetzen können.

L. Schucht [1]) theilte eine Verbesserung Seines Verfahrens der *directen Verarbeitung eisenreicher Phosphate* [2]) mit. Danach wird gemahlener *Phosphorit* von beliebig hohem Eisengehalt mit so viel 60grädiger Schwefelsäure aufgeschlossen, dafs nach vollständiger Zersetzung desselben ein flüssiger Brei entsteht. Nach erfolgter Reduction des darin in Lösung befindlichen Eisenoxydes durch schweflige Säure wird der Masse am besten schwefelsaures Ammoniak hinzugesetzt.

P. Cazeneuve und A. Nicolle [3]) haben Studien über die *Einwirkung des Eisensulfates auf Calciumphosphate* ausgeführt, wodurch Sie zu nachstehenden Schlufsfolgerungen gelangten: Das Ferrosulfat kann auf die verschiedenen, im Ackerbau gebräuchlichen Calciumphosphate einwirken, wenn es mit denselben innig gemischt ist. Das Ferriphosphat, $Fe_2(PO_4)_2$, ist löslich in citronensaurem Ammonium und etwas löslich in kohlensäurehaltigem Wasser; theoretisch kann man also dessen Assimilation durch die Pflanzen annehmen. Bei der Einwirkung des Ferrosulfats auf Tricalciumphosphat entsteht eine bemerkenswerthe Menge citratlöslicher Phosphorsäure; dies gilt jedoch nur für präcipitirtes Tricalciumphosphat, da die im Ackerbau gewöhnlich angewendeten Tricalciumphosphate (Knochen-, Schlacken- und fossile Phosphate) sich unangreifbar zeigen. Den Superphosphaten mufs der Eisenvitriol nur in kleinen Krystallen beigemengt werden, und das Gemenge darf nicht auf Mühlen zerkleinert werden, wenn man ein Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure verhindern will.

A. Mayer [4]) hat den *Einflufs von Eisenvitriol im Boden auf den Ertrag der verschiedenen Getreidearten* studirt; Er fand, dafs Weizen diesem Salze gegenüber am empfindlichsten ist, und dafs diese Empfindlichkeit der Reihe nach bei Roggen, Gerste und Hafer abnimmt, ja dafs der Hafer sogar für mäfsige Eisen-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 356. — [2]) JB. f. 1891, 2701. — [3]) Monit. scientif. [4] 6a, 334. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 785.

oxydulgaben geradezu dankbar erscheint. Durch Eisenvitriol wird dort, wo er schadet, immer mehr der Fruchtansatz als das vegetative Wachsthum beeinflufst.

H. W. Smith[1]) hat *Düngungsversuche auf* dem *Sandboden* der Farm der Provincial-Agriculturschule zu *Truro*, N. S., ausgeführt und die Ernteerträgnisse verglichen.

F. W. Dafert[2]) schrieb über *brasilianischen Torf.*

H. Krause[3]) hat eingehende Untersuchungen über die *Lagerungsverhältnisse und die Bedeutung der Mineralstoffe der Torfmoore*, besonders am Kniksiltmoor in Livland, ausgeführt und hierbei die äufseren Verhältnisse, das Vorkommen, die Verbreitung der Pflanzen und die Zusammensetzung berücksichtigt, sowie die Verbreitung der Mineralstoffe in senkrechter Schichtung durch zahlreiche Aschenanalysen studirt.

Berthelot und G. André[4]) haben die *künstliche Ulminsäure* (aus Zucker und Salzsäure erhalten) einer Untersuchung unterzogen[5]). Danach mufs die braune unlösliche Ulminsubstanz als ein condensirtes Anhydrid (oder ein Gemenge mehrerer Anhydride) von gewissen Säuren, welche aus dem Zucker entstehen, angesehen werden. Unter dem Einflufs von Alkalien quillt die Substanz, und es entstehen wenig lösliche basische Salze, Salze von mehr hydratisirten Säuren und der Hauptmenge nach unlösliche Salze. Es existiren zweierlei Classen solcher unlöslicher Salze. Die einen, gebildet in stark alkalischen Flüssigkeiten, enthalten eine Menge Alkali, welche nahezu drei Mal so grofs ist als diejenige des Alkalis in dem Salz, das nach dem Waschen zurückbleibt. Das letztere Salz wird durch überschüssige Salzsäure vollständig zerlegt. Andererseits zerlegt das resultirende braune Anhydrid neutrale Chlorkaliumlösung, indem es derselben Alkali entzieht und Salzsäure frei macht. Natron, Baryt und Kalk verhalten sich beinahe gleich dem Kali gegenüber dem

---

[1]) Proc. and Transactions of the Nova-Scotian Institute (1890 bis 1891) 1, 122. — [2]) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de Sao Paulo (Brazil) 1892, 185. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 396. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 7, 441; Ann. chim. phys. [6] 25, 364. — [5]) Vgl. den Auszug JB. f. 1891, 2692, wo auch die einschlägigen Citate gegeben sind.

Anhydrid; bei der Einwirkung von Ammoniak entstehen amidirte Salze. Die durch Einwirkung von Salzsäure auf Zucker erhaltene Substanz enthält je nach dem Grade der Dehydratation 66,41 bis 63,91 Proc. Kohlenstoff, 4,57 bis 4,50 Wasserstoff und 29,02 bis 31,51 Proc. Sauerstoff. Die ersten Werthe entsprechen dem *Ulminsäureanhydrid*, $C_{18}H_{14}O_6$, die letzteren *der Ulminsäure* selbst, $C_{18}H_{16}O_7$. Diese Säure ist auch jene Substanz, welche aus den Salzen mit Salzsäure abgeschieden wird; aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert sie Wasser und geht in das Anhydrid über. Das letztere quillt in Wasser zu einer gelatinösen Masse auf und verhält sich wie ein Colloïd. Die Alkalien wirken auf das Anhydrid unter Bildung eines einbasischen, unlöslichen, gegen kaltes Wasser sehr beständigen Salzes, eines dreibasischen, unlöslichen, mit Wasser sich langsam zersetzenden Salzes und eines mehrbasischen, in Wasser löslichen Salzes. In gleicher Weise verhält sich das Anhydrid gegen Kalk und Baryt. Das *Monokaliumsalz* der Ulminsäure, $C_{18}H_{15}KO_7 . H_2O$, bildet im trockenen Zustande eine schwärzliche, hornartige harte Masse, welche durch Essigsäure und Salzsäure zerlegt wird. Das Säureanhydrid entzieht selbst sehr verdünnten Kalilösungen die zur Bildung des Monokaliumsalzes nöthige Menge Kali. Das direct aus dem Anhydrid mit Natronlauge erhaltene *Trinatriumsalz* der Ulminsäure, $C_{18}H_{13}Na_3O_7 . nH_2O$, verliert ebenfalls beim anhaltenden Waschen zwei Drittel des Natrons und geht in das *Mononatriumsalz*, $C_{18}H_{15}NaO_7 . H_2O$, über. Mit Ammoniak bildet das Säureanhydrid das *Ammoniumsalz* einer *Amidosäure*, $C_{54}H_{47}NO_{19} . NH_3$, aus welchem Mineralsäure die unlösliche *Amidosäure*, $C_{54}H_{47}NO_{19}$, abscheidet.

Dieselben [1]) berichteten ferner über eine *spontane Oxydation der Humussäure und der Ackererde*. Sie haben beobachtet, daſs sowohl künstlich erzeugte (aus Zucker oder Stärke) als auch aus dem Ackerboden (durch Ausziehen mit verdünnter Kalilauge und Fällen mit einer Säure) gewonnene Humussäure

[1]) Compt. rend. **114**, 41; Ann. chim. phys. [6] **25**, 420; Bull. soc. chim. [3] **7**, 451.

am Lichte eine spontane Oxydation erleidet, bei welcher Kohlensäure und ein gelber Körper entstehen, Stickstoff-Sauerstoffverbindungen jedoch nicht gebildet werden. Ein gleicher, rein chemischer Vorgang dürfte in der Ackererde selbst stattfinden.

A. Muntz und A. C. Girard[1]) haben Untersuchungen begonnen über die *Verluste an Stickstoff im Stalldünger*, wobei Sie fanden, dafs die grofsen Stickstoffverluste schon im Stalle selbst eintreten, bedingt durch die ammoniakalische Gährung des Urins und die grofse, der Luft zugängliche Oberfläche der Streu.

A. Hébert[2]) machte Studien über die *Gährung des Stalldüngers*. Es zeigte sich, dafs das regelmäfsige Begiefsen des Düngers nicht nur den Ammoniakverlust vermeide, sondern auch die Gährung in entsprechender Art und Weise unterhalte. Die verschiedenen Methoden zur Verhinderung des Ammoniakverlustes, wie das Hinzufügen von Eisenvitriol, von Gyps oder von Schwefelsäure, besitzen keine grofse Wirksamkeit, da der Stickstoff während der Herstellung des Düngers im freien Zustande entweicht.

Th. Schlösing, Vater und Sohn[3]), lieferten *Beiträge zum Studium der Gährungserscheinungen des Stallmistes*. Schlösing Sohn fand zunächst, dafs die Thätigkeit der Mikroben bei der Gährung unter Luftzutritt bei 79,5° zu Ende ist, und dafs die *Sumpfgasgährung* schon bei 66° nicht mehr stattzufinden scheint. Schlösing Vater hat dann auch festgestellt, dafs bei der anaëroben Gährung der Stickstoff niemals als freier Stickstoff, sondern als Ammoniak entweicht.

E. Jentys[4]) hat Versuche über die *Bildung und den Verlust an Ammoniak bei der Fäulnifs thierischer Entleerungen* ausgeführt. Bei der Fäulnifs der festen *Excremente* in mittlerer Temperatur liefs sich nur ein ganz minimaler Stickstoffverlust constatiren; findet die Fäulnifs bei Luftabschlufs statt, so bilden sich in beträchtlicher Menge stickstoffhaltige Materien, welche beim Kochen mit Magnesia Ammoniak abgeben. Wesentlich anders findet die Zersetzung der Excremente statt, wenn die-

[1]) Compt. rend. 115, 1318. — [2]) Daselbst, S. 1321. — [3]) Biederm. Centr. 1892, 735. — [4]) Daselbst, S. 745.

selben mit *Urin* vermischt sind; in diesem Falle tritt bei der Fäulnifs ein erheblich gröfserer Stickstoffverlust ein.

A. Casali[1]) untersuchte auf einem Ackerboden aufgefundene weifse Körnchen, welche sich als mit Calciumcarbonat incrustirtes *getrocknetes Blut* erwiesen, das *als Düngemittel* in Verwendung genommen worden war. Er empfahl daher das getrocknete Blut nur als feinstes Pulver in Anwendung zu bringen.

J. Leicester[2]) hat Studien über den *Einflufs des elektrischen Stromes auf das Wachsthum der Saaten und Pflanzen* ausgeführt, welche im Allgemeinen die günstige Wirkung der Elektricität allerdings für Saaten (besonders Lattichsaat), jedoch keine Wirkung auf Pflanzen ergaben.

C. v. Feilitzen[3]) berichtete über *Culturversuche des schwedischen Moorcultur-Vereins.*

Schribaux[4]) lieferte *Beiträge zur Amelioration der Culturpflanzen.* Danach erzeugen die frühreifen Pflanzen die schwersten Samen, sie sterben jedoch auch zuerst ab.

M. Hollrung[5]) schrieb einen interessanten Bericht über *Pflanzenkrankheiten und deren Bekämpfung.*

E. J. Wickson[6]) berichtete über die *Eintheilung von Samen und Pflanzen.*

N. Laskowsky[7]) hat Versuche über die *Beziehungen des Fettgehaltes der Rübensamen zu dem Zuckergehalt der aus diesen Samen gezogenen Rüben* ausgeführt, wonach Er fand, dafs die an Fett reichsten Rübensamen die zuckerreichsten Rüben und die fettarmen grofsen Knäule zuckerarme Rüben liefern.

J. Raulin[8]) hat *Culturversuche mit Kartoffeln auf verschiedenen Böden* bei gleicher Düngung ausgeführt, welche sehr zu Gunsten der Benutzung eines gemischten Bodens (Torfboden, Kalkboden, Thonboden und Sandboden) ausfielen.

V. Strebel[9]) hat vergleichende Versuche, betreffend die

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 250. — [2]) Chem. News 65, 63; 66, 199. — [3]) Biederm. Centr. 1892, 506. — [4]) Compt. rend. 115, 267. — [5]) Biederm. Centr. 1892, 679. — [6]) Report of the University of California, Bull. Nr. 98. — [7]) Landw. Vers.-Stat. 40, 335. — [8]) Compt. rend. 114, 1119. — [9]) Biederm. Centr. 1892, 691.

Bekämpfung der Kartoffelkrankheit durch Anwendung von Kupfervitriolpräparaten, ausgeführt und kam zu dem Resultate, dafs die Anwendung der Kupferpräparate stets zu empfehlen sei. Besser noch als die Kupferkalklösung soll das von Millardet[1]) vorgeschlagene staubfeine Kupfervitriol-Specksteinmehl (Sulfostéatite cuprique) einwirken.

G. Marek[2]) empfahl ebenfalls auf Grund ausgeführter Versuche die *Bekämpfung der Kartoffelkrankheit durch Kupfervitriolpräparate* (Kupferkalkmischung, Kupfersodalösung oder *Azurin*, eine ammoniakalische Kupfervitriollösung) und erklärte andere die Vermeidung der Krankheit bezweckende Methoden (von Jensen und Gülich) für unbrauchbar.

C. W. Woodworth[3]) schrieb über *Wurzelknötchen an Fruchtbäumen und Weinstöcken.*

J. Nefsler[4]) hat eine eingehende Studie über den *Bau und die Behandlung des Tabaks* veröffentlicht, welche keinen kurzen Auszug gestattet.

E. Kinch[5]) besprach eingehend die *Werthbestimmung von Futterstoffen und Nahrungsmitteln.*

F. W. Dafert und H. Potel[6]) haben Studien über den *Nährwerth einiger neuer Futtermittel* (Consolida, Ramie und Alfafa Sylvestre) ausgeführt.

A. Emmerling[7]) hat Versuche über den *Einflufs der Lufttemperatur auf die Verluste bei der Heuernte durch Regen* ausgeführt, wobei Er fand, dafs bei 18, 15 und 9 Regentagen mit einer Regenhöhe von 93, 48 und 40,4 mm die Verluste an Trockensubstanz 46,1 beziehungsweise 20,9 und 29,4 Proc. betrugen. Die Verluste an den 9 Regentagen stellten sich durchschnittlich für

	Trockensubstanz	Fett	Rohproteïn	Verdauliches Proteïn	Nichtproteïn
Diemen . .	18,3 Proc.	31,0 Proc.	29,0 Proc.	19,8 Proc.	9,5 Proc.
Schwaden .	29,4 „	41,0 „	24,8 „	38,8 „	12,2 „

[1]) Compt. rend. 104, 342. — [2]) Biederm. Centr. 1892, 469. — [3]) Report of the University of California, Bull. Nr. 99. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 40, 395. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 701 (Ausz.). — [6]) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de Sao Paulo (Brazil) 1892, 39. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 73; Biederm. Centr. 1892, 39.

Durch Diemenbildung wurden die Verluste nur vermindert; feucht gewordene Diemen geben aber bei warmem Wetter muffiges, ungesundes Heu.

E. Wolff und J. Eisenlohr[1]) haben *Fütterungsversuche mit Wiesengras und Prefsfutter (Ensilage)* ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sprechen bezüglich der Gewichtsabnahme, der Verdaulichkeit und Nährkraft nicht zu Gunsten des Prefsfutters.

H. Weiske[2]) hat Versuche über die *Verdaulichkeit des Futters* (Heu, Hafer) *unter verschiedenen Umständen und bei verschiedenen Thieren* ausgeführt, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Derselbe[3]) hat Versuche über den *Einflufs, welchen die Beigabe verschiedener Salze zum Futter auf das Körpergewicht und die Zusammensetzung der Knochen und Zähne ausübt*, gemacht, sowie gefunden, dafs bei *Hafer*fütterung nur die Beigabe von Heu oder kohlensaurem Calcium (auch einmal von alkalisch reagirendem Natriumphosphat) auf die Körpergewichtszunahme günstig einwirkt. Ausschliefsliche Haferfütterung bewirkt weder reichliche Körpergewichtszunahme, noch begünstigt sie die Knochenbildung; dies liegt in der sauren Beschaffenheit dieses Futtermittels. Die Beifütterung von saurem Natriumphosphat sowie von Natriumcitrat wirkte ungünstig, jene von alkalisch reagirendem Natriumphosphat ungleich.

Derselbe[4]) hat eingehende Versuche mit Thieren über den *Einflufs des vermehrten oder verminderten Futterconsums, sowie der dem Futter beigegebenen Salze auf die Verdauung und Resorption der Nahrungsstoffe* ausgeführt. Dieselben ergaben, dafs thatsächlich die Gröfse der gefundenen Hafer-Verdauungscoëfficienten (exclusive Aetherextract) im umgekehrten Verhältnifs zur Menge des aufgenommenen Futters steht, so dafs also bei dem gröfsten Futterconsum die niedrigste und bei der geringsten Aufnahme von Nahrung die gröfste Ausnutzung derselben stattfindet.

[1]) Landw. Jahrb. 21, 45. — [2]) Daselbst, S. 791. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 40, 81. — [4]) Daselbst 41, 145.

E. Schulze[1]) besprach in einem längeren Aufsatze die Natur der *stickstofffreien Bestandtheile der vegetabilischen Futtermittel*, ihre Definition und Bestimmung auf Grund der gegenwärtigen Erkenntnifs des Gegenstandes.

M. Winkelmann[2]) besprach in einem Aufsatze die Wirkung der in den *Futtermitteln* enthaltenen *Fette*. — M. Weilandt[3]) schrieb hierzu einige kritische Bemerkungen.

A. Stutzer[4]) hat auf dem Wege der künstlichen Verdauung nachgewiesen, dafs durch zu starke Erhitzung eine *Werthverminderung der Oelkuchen* eintritt.

F. J. van Pesch[5]) berichtete über *Leindotterkuchen* (aus dem Samen von *Camelina sativa*), welche in Holland wahrscheinlich zur Verfälschung von Leinkuchen gebraucht werden. Der Eiweifsgehalt der Leindotterkuchen wurde zu 32 und 36 Proc. befunden; aufserdem enthielten sie 11,4 Proc. Wasser, 8,1 Proc. Fett, 29,3 Proc. stickstofffreie Extractstoffe, 11,6 Proc. Rohfaser und 7,6 Proc. Asche.

Derselbe[6]) schrieb ebenfalls einen längeren Artikel über *Fabrikation und Verunreinigungen von Leinkuchen und deren Nachweis*.

Haselhof[7]) hat eine eingehende Untersuchung über die *Fabrikation und Beschaffenheit des Leinkuchens* beziehungsweise *des Leinmehles* veröffentlicht. Zunächst besprach Er den Ursprung und die wesentlichsten Verunreinigungen des Rohmateriales; Er fand in verschiedenen Sorten Leinsamen 0,46 bis 55,09 Proc. fremde Bestandtheile (Raps, Rübsen, Hederich, Senf, Leindotter, Reste von Gramineen u. s. w.). Der von den Verunreinigungen vollständig befreite Leinsamen verschiedenen Ursprunges hatte folgende Zusammensetzung:

[1]) Landw. Jahrb. 21, 79. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 568. — [3]) Daselbst, S. 569. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 40, 323. — [5]) Daselbst 41, 94. — [6]) Daselbst, S. 73. — [7]) Daselbst, S. 55.

Ursprung der Leinsaat	Wasser Proc.	Asche Proc.	Protein Proc.	Fett Proc.	Fett: Zur Neutralisation erforderliche 1/10-norm. Natronlauge ccm	Fett: Auf Oelsäure berechnet in Procenten des Fettes	In 1 g nach der Plattencultur
Ursprung nicht angegeben, Samen verunreinigt . . .	—	—	—	34,54	0,8	0,07	400000 Bacterien, 31200 Schimmelpilze
Ursprung nicht angegeben, Samen gereinigt	—	—	—	34,80	1,2	0,09	700000 Bacterien
Königsberg (Samen gereinigt)	8,29	4,54	22,71	36,47	3,6	0,27	—
Mecklenburg (Samen gereinigt)	6,88	3,81	23,54	34,98	2,4	0,19	—
Nordrufsland (Samen gereinigt)	7,23	4,28	25,10	35,49	3,2	0,25	—
Südrufsland (Samen gereinigt)	6,59	3,30	26,55	35,33	2,4	0,19	—
Südamerika (Samen gereinigt)	6,31	3,33	23,03	39,47	2,8	0,20	—
Ostindien (Samen gereinigt)	7,09	3,27	24,75	37,28	2,4	0,18	—

Hierauf beschrieb Er die Fabrikationsmethoden durch Stampfen, Pressen und Extrahiren mit Benzin, die Leinkuchen und Leinmehle, die Qualität der letzteren (beziehungsweise den Einflufs der Fabrikationsmethode, des Ursprunges des Rohmateriales und der Verfälschungsmittel), die schädlichen Bestandtheile der Leinsamenrückstände und den zuverlässigen Grad der Beimengungen für die als normal zu bezeichnenden Leinsamenrückstände. Bezüglich der Fettbestimmung konnte Er einen bestimmten Einflufs des Vortrocknens des Materiales nicht wahrnehmen. Zur Bestimmung der *Ranzigkeit* der Leinsamenrückstände empfahl Er das Material ebenfalls nicht zu trocknen, da man nur auf diese Weise die Gesammtmenge der freien Fettsäuren erhält. Zum Schlusse führte Er noch eine Reihe von Untersuchungen verschiedener Leinsamen, Leinkuchen und Leinmehle nebst bacteriologischen Befunden an.

A. Schuster und Mecke[1]) haben Untersuchungen über den *Senfölgehalt in Raps und Oelkuchen* ausgeführt; Sie fanden, dafs zur Bestimmung des Senföls im Rapssamen die zerkleinerte Substanz vorher 30 Minuten lang im Wasserbade auf 70° erhitzt

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1954.

werden mufs, um die gesammte Menge der senfölbildenden Substanz zu ermitteln. Der Rapssamen enthielt in Wirklichkeit annähernd die dreifache Menge senfölbildender Substanz, als bisher nach der üblichen Untersuchungsmethode ermittelt wurde. Es ist demnach falsch, auf Grund der Angaben, welche bisher für den Senfölgehalt der Rapssorten veröffentlicht sind, Rapskuchen für senfhaltig zu erklären.

A. Schlicht[1]) hat Untersuchungen zur *Beurtheilung der Rapskuchen nach ihrem Senfölgehalt* ausgeführt, welche ergaben, dafs stets dann, wenn die chemische Analyse einen beträchtlichen Gehalt an Senföl ergab, auch beim Digeriren des Rapskuchens mit Wasser ein deutlicher oder kräftiger Senfölgeruch aufgetreten war. Aber selbst bei einem grofsen Senfölgehalt braucht der Rapskuchen nicht mit Senfsamen verunreinigt zu sein. Zur Senföl*bestimmung* in Futtermitteln schlug Er folgende Methode vor: 25 g der grobgepulverten Substanz werden in einem Kochkolben von 750 ccm Inhalt mit 300 ccm Wasser und 0,5 g Weinsäure eine Nacht lang digerirt. Von der Flüssigkeit wird ohne Kühlung möglichst viel in alkalische Permanganatlösung hineindestillirt und aus dieser die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt. Aus der Menge der so gefundenen Schwefelsäure wird der Senfölgehalt berechnet. Er hat auch gefunden, dafs das *Myrosin* sich durch schwache Weinsäurelösung (0,5 : 300) in einen unwirksamen käsigen Niederschlag und eine unverändert wirksame Lösung trennen läfst, dafs also das gewöhnliche Myrosin ein Gemenge zu sein scheint.

P. Uhlitzsch[2]) veröffentlichte eine längere Studie über die *Rückstände der Erdnufsölfabrikation.*

Cremer[3]) hat *Fütterungsversuche mit neuen Zuckerarten* vorgenommen. Danach erhöht *Isomaltose*[4]) wie die Maltose den *Glykogen*gehalt der Leber durch directe Umwandlung und geht kaum in den Harn über. Die *Dextromannose*[5]) verhält sich dagegen wie die Galaktose; hiermit erfolgt stärkere Ausscheidung

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 41, 175. — [2]) Daselbst, S. 385. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 884. — [4]) JB. f. 1891, 2767. — [5]) JB. f. 1890, 2117 f.

im Harn und nur ersparende Wirkung auf das Eiweifsglykogen. Die Einwirkung der *Rhamnose*[1]) auf die Glykogenbildung war nicht entscheidend, sie wurde nur reichlich im Harne wiedergefunden. Das gebildete Glykogen ist für alle Zuckerarten das gleiche. Gährfähige Zuckerarten sollen Glykogen bilden können.

Stutzer[2]) hat die chemische *Zusammensetzung gefrorener und nicht gefrorener Diffusionsschnitzel* untersucht. In 100 Thln. fanden sich:

	bei den nicht gefrorenen	bei den gefrorenen
Wassergehalt	91,4 Proc.	87,5 Proc.
Asche	0,6 "	1,2 "
Fett in der Trockensubstanz	0,77 "	1,35 "
Rohfasersubstanz	28,90 "	18,19 "
Stickstofffreie Substanz	59,96 "	65,44 "
Säure	1,31 "	4,57 "
Rohproteïn	12,06 "	10,45 "
Verdaulichkeitscoëfficient des Proteïns	86,3 "	70,0 "

Nach A. Stutzer[3]) ist die Minderwerthigkeit *getrockneter Biertreber* gegenüber den frischen in der unvortheilhaften Art des Pressens und Trocknens dieses Futtermittels zu suchen.

B. Schulze[4]) hat die *Verdaulichkeit des Proteïns in normal getrockneten und in theilweise verbrannten Biertrebern* untersucht und gefunden, dafs bei normal getrockneten Trebern die Verdaulichkeit des Körpers jedenfalls nicht unter 67,8 Proc. herabgeht und im Mittel 74,0 Proc. beträgt. Die verdauliche Menge desselben in den theilweise verbrannten Trebern betrug 58,3 und 59,0 Proc.

A. v. Bibra[5]) hat über die *Verunreinigung der Zimmerluft durch salpetrige Säure* (Untersalpetersäure) als Product der künstlichen (Gas-) Beleuchtung Versuche angestellt, wobei Er fand, dafs die Luft eines mit 10 Gasflammen beleuchteten Raumes pro Liter 0,068 bis 0,245 mg salpetrige Säure enthielt. Die Säure wurde auf colorimetrischem Wege mittelst des Griefs'schen[6])

[1]) JB. f. 1889, 798, 2050, 2052. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 398. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 40, 311; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 636. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 910; Biederm. Centr. 1892, 814. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 802. — [6]) Vgl. Warington, JB. f. 1885, 1908.

Reagens (300 ccm verdünnte Essigsäure, 0,5 Sulfanilsäure und 0,1 Naphtylamin) bestimmt. Man kann in Folge dessen wohl annehmen, dafs die bei der Gasbeleuchtung entwickelten Mengen der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, besonders wenn sich die Einwirkung derselben öfters wiederholt, nicht spurlos am Organismus vorübergehen.

F. Fischer[1]) schrieb ein sehr interessantes *Wassergutachten* gelegentlich einer im Jahre 1890 in Hannover vorgekommenen Verunreinigung des städtischen Leitungswassers.

R. Baumeister[2]) besprach die *Flufsverunreinigungen* und hielt eine Angabe Pettenkofer's, wonach es unbedenklich sei, städtisches Canalwasser in einen Flufs zu bringen, wenn es in demselben mindestens die 15 fache Verdünnung erfahre, für nicht mafsgebend. Er legte die Einwohnerzahl der Rechnung zu Grunde und nahm an, dafs die Einwohner, welche Aborte mit Wasserspülung verwenden, doppelt so viel Schmutzmengen in die Canäle liefern als bei sogenannter Abfuhr. Um den Grad einer Flufsverunreinigung zu messen und zwischen verschiedenen Orten zu vergleichen, ergiebt sich als „Verunreinigungscoëfficient“ der Ausdruck $\frac{Qv}{E(1+c)}$, in welchem Q die Wassermenge des Flusses bei dem niedrigsten Wasserstande in Cubikmetern des Tages $= 86\,400\,q$ (wenn q die Wassermenge pro Secunde), v die mittlere Geschwindigkeit in Metern pro Secunde, E die Einwohnerzahl und c das Verhältnifs derjenigen Einwohner, welche ihre Fäcalien planmäfsig in die Canäle bringen, bezeichnet. Nach diesem Ausdruck berechnete Er die Verunreinigung der Flüsse mehrerer canalisirter Städte und fand, dafs ungefähr fünf die niedrigste Grenze sei, welche von dem Coëfficienten erreicht werden mufs, um Canalwasser unmittelbar in den Flufs leiten zu dürfen.

L. Pfeiffer und L. Eisenlohr[3]) haben Sich mit der Frage der *Selbstreinigung der Flüsse* beschäftigt und hierbei die

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 572. — [2]) Daselbst, S. 551 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1892b, 98.

speciellen Verhältnisse des *Isarflusses* in der Nähe von München studirt. Sie fanden, dafs das üppige Gedeihen von *Beggiota* einen Index für einen hohen Gehalt des Wassers an organischen Substanzen bildet. 33 km unterhalb München (bei Freising) ist der Gehalt der organischen Substanzen des Isarwassers schon derart gesunken, dafs die Beggiota nicht mehr rasenbildend wachsen kann. Bei niedrigem Wasserstande hat sich die Selbstreinigung der Isar schon 12,5 km unterhalb München (bei Ismaning) vollzogen. Aus diesen Befunden zogen Sie den Schlufs, dafs der Einflufs der Canalisation Münchens und der Stadtbäche auf die Verunreinigung des Isarwassers ein sehr geringer ist und dies auch bleiben wird, selbst wenn auch die Gesammtmenge der Fäcalien in den Flufs gelangen dürfte. Die chemische Analyse des Isarwassers ober- und unterhalb Münchens liefs ebenfalls keinen derartigen Einflufs erkennen; wohl aber kamen Schwankungen in der Zusammensetzung des Wassers vor, die von meteorologischen Verhältnissen abhängen.

A. Stift[1]) beschrieb und untersuchte die *Abwasserreinigungsanlage einer Zuckerfabrik*. Es ergab sich, dafs die daselbst durchgeführte chemische Reinigung (mit Aetzkalk und Eisenchlorid) mangelhaft war, während die Berieselung befriedigend wirkte.

A. und P. Buisine[2]) haben Versuche der *Reinigung von Abwässern* durch *Ferrisulfat* mit vollständigem Erfolge durchgeführt.

J. Barrow[3]) hat vergleichende Versuche der *Reinigung der Abwässer durch Fällung* mittelst Ferrosulfat, Aluminiumsulfat und Kalk einerseits, sowie mit einem neuen Mittel „*Clarine*“ (mit Eisenoxydhydrat gesättigte Lösung von Eisenchlorid), andererseits durchgeführt, ferner die Menge des verschwindenden Albuminoidammoniaks berücksichtigt. Es ergab sich, dafs das neue Mittel besser und besonders schneller die Abwässer reinigt.

H. Grimshaw[4]) hat die *Kosten verschiedener Processe zur*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 591 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. **115**, 661; Bull. soc. chim. [3] 7, 763. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 4. — [4]) Daselbst, S. 5.

Reinigung von Abwässern berechnet, sowie gefunden, daſs der „Clarine“-Proceſs [1]), abgesehen vom Kalkproceſs, der billigste und beste der üblichen sei; auch daſs die Menge des bei demselben erhaltenen Schlammes viel geringer ist als bei den anderen Processen. — G. Sisson jun. [2]) machte hierzu einige richtigstellende Bemerkungen.

F. W. Dafert [3]) theilte Beobachtungen über *die Waschhausabwässer in verschiedenen Städten des Staates Sao Paulo* mit.

A. Monari [4]) hat Versuche über die *Filtration von fauligen Flüssigkeiten durch Torf* angestellt. Es zeigte sich, daſs durch die Filtration die Abnahme des Stickstoffs geringer ist als die der organischen Substanz; besonders beträchtlich war die Aufnahmefähigkeit des Torfes für Phosphorsäure, wovon $^{8}/_{9}$, und für Chloride, wovon $^{6}/_{7}$ zurückgehalten wurden. Der Torf läſst von den ihn durchlaufenden thierischen Abfallflüssigkeiten nur einen Theil des Harnstoffes und anderer einfacher stickstoffhaltiger Verbindungen hindurch; nur wenn er in den oberen Schichten gesättigt ist, läſst er auch andere complexe Substanzen hindurchtreten. Durch geeignetes Vermischen und Trocknen erlangt der Torf seine ursprüngliche Fähigkeit wieder. Den durch Torf filtrirten Flüssigkeiten ist das Material, welches zum Entstehen fauliger Gährung Veranlassung geben kann, entzogen; der Torf selbst übt auf die von ihm absorbirten Substanzen eine erhebliche zersetzende und gleichzeitig oxydirende Wirkung aus.

Pfuhl [5]) hat in Folge von gemachten Einwendungen nochmals Versuche der *Desinfection von Choleradejectionen mit Kalkmilch* angestellt [6]); Er fand dabei, daſs ein Miſserfolg nur dann eintritt, wenn die Mischung der Dejecte mit der Kalkmilch gar nicht oder nur unvollkommen vorgenommen wurde. Bei sorgfältiger Mischung von Kalkmilch mit dem gleichen Volum Cholerafäces kann man schon in $1^{1}/_{2}$ Minuten die Bacterien völlig vernichten. — Derselbe [7]) hat auch Versuche über die *Desinfection städtischer*

---

[1]) Vgl. den voranstehenden Auszug. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 321. — [3]) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de Sao Paulo (Brazil) 1892, 173. — [4]) Ber. (Ausz.) 1892, 346. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 803. — [6]) Vgl. JB. f. 1890, 2759. — [7]) Chem. Centr. 1892b, 1027.

Abwässer mit Kalk ausgeführt, um zu bestimmen, ob die Art und Weise, wie der Kalk jetzt zur Anwendung gelangt, auch eine Abtödtung etwa vorhandener *Typhus*- und *Cholerakeime* bewirkt. Es zeigte sich, dafs nur bei steter Bewegung der zu reinigenden Flüssigkeit so viel Kalk aus dem auf dem Boden gelagerten Depot aufgenommen wurde, als zur Abtödtung der Infectionserreger nothwendig ist, ferner dafs Typhusbacillen, deren Entwickelungsfähigkeit durch die einstündige Einwirkung von 0,5 Prom. Kalkhydrat in gewissem Grade beeinträchtigt waren, in Gelatine und Agar nicht mehr auskeimten, sich jedoch in Bouillon bei Körpertemperatur noch reichlich vermehrten, und schliefslich, dafs mindestens ein Zusatz von 1 Prom. Kalkhydrat nothwendig ist, um frisches Canalwasser in 1 bis $1^1/_2$ Stunden von Cholera- und Typhusbacillen zu befreien. Bei allen Klärvorrichtungen ist der bisher verwendete Kalkzusatz zu gering; die Wirkung des Kalkes wird auch durch Beimischung anderer Fällungsmittel beeinträchtigt. Das zu verwendende Material ist zunächst auf seinen Gehalt an Calciumoxyd zu prüfen; dann ist diejenige Zusatzmenge zu bestimmen, die 1 bis $1^1/_2$ Prom. Calciumhydroxyd entspricht. Entspricht der Grad der Alkalescenz des die Desinfectionsanlage verlassenden Canalwassers 1,2 ccm Normal-Oxalsäure für 50 ccm Flüssigkeit, so ist die erforderliche Desinfection erreicht.

W. Hempel[1]) besprach in einem Aufsatze die *Desinfection von Fäcalien* unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse der Stadt *Dresden*, woselbst die Desinfection nach Seiner Ansicht in völlig unzureichender Weise vorgenommen wird. Es liegen keine Bedenken vor, die Fäcalien gröfserer Städte, wie Dresden, welche an einem grofsen Strome liegen, in den Flufs zu leiten und der Natur die Vernichtung der schädlichen Stoffe zu überlassen.

H. Borntraeger[2]) hat Versuche mit *salpetriger Säure als Desinfectionsmittel* ausgeführt. Er verwendete hierbei die pulverisirte Schmelze von 1 kg *Natriumnitrit* mit 1 kg Gyps, welche

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 824. — [2]) Daselbst, S. 594.

mit der gepulverten Schmelze von 2 kg saurem Natriumsulfat und 1 kg Gyps (oder Torf) gemischt worden war. Wird dieses Gemisch in Wasser geworfen, so entwickelt sich sofort reichlich salpetrige Säure. Krankenstühle, Urin u. s. w. werden durch dieses Mittel rasch desodorisirt; ebenso soll sich dasselbe zur Desinfection von Fabrikabwässern eignen. Mittelst Ersetzung des Gypses in dem Gemisch durch Torfmull dürfte eine noch höhere Desinfectionskraft erreicht werden.

H. Hammer [1]) hat Seine Versuche über die *desinficirende Wirkung der Kresole* und die *Herstellung neutraler wässeriger Kresollösungen* [2]) fortgesetzt. Danach ist das *Solveol* eine neutrale, wässerige Lösung der Kresole in den Salzen der o-Oxycarbon- oder Oxysulfosäuren (auch der entsprechenden Naphtalinabkömmlinge). Die *Solutole* sind dagegen Auflösungen der Kresole in den Alkaliverbindungen der Kresole selbst. Im Vergleiche mit den Kreolinen [3]), dem Lysol [4]), dem Schwefelsäure-Kresol, dem Phenol, den Phenol- und Kresolsulfosäuren, wirken in 0,5 procentiger Lösung (für Carbolsäure 2,5 procentige Lösung) das Solveol und das Solutol am stärksten. Die Wirkung beider neuen Mittel, sowie deren Giftigkeit, hängt von dem Gehalt derselben an Kresolen ab. Lysol und Kreolin sind gleich giftig wie Solveol. Milzbrandsporen, welche kurze Zeit mit 5 procentiger Solveollösung in Berührung waren, vermochten Thiere nicht zu vernichten, während sie auf Nährböden noch wuchsen.

An unten angeführter Stelle [5]) wurden die neueren, für Desinfectionszwecke bestimmten *Kresolpräparate des Handels* bebeschrieben. Es wurden die *Kreoline* von Pearson und Artmann [6]), Brockmann's *Kresolin* [7]), *Sapocarbol 00* [8]) und *Lysol* [9]) erwähnt; ferner ausführlicher die von F. v. Heyden fabricirten Mittel, das *Solveol* und das *Solutol*, sowie Nördlinger's *Saprol* abgehandelt. Das Solveol ist eine neutrale Lösung von Kresol in einer Auflösung von kresotinsaurem Natrium. Mit Wasser ist

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 77. — [2]) Nicht in den JB. übergegangen. — [3]) JB. f. 1888, 2714. — [4]) JB. f. 1891, 2719. — [5]) Chem. Centr. 1892b, 118. — [6]) JB. f. 1888, 2714; f. 1889, 2837. — [7]) JB. f. 1890, 2871. — [8]) JB. f. 1891, 2720. — [9]) Daselbst, S. 2719.

es unverändert mischbar (nur die Lösungen, die 2 bis $2^1/_2$ Proc. Kresol enthalten, sind trübe, verdünntere Lösungen sind jedoch wieder klar). Es dient hauptsächlich zur Wundbehandlung, zu Abwaschungen, Bädern, Einreibungen und Umschlägen, sowie gegen Krankheiten und Ungeziefer der Hausthiere. Solutol ist eine Auflösung von Kresol in Kresolnatrium (100 ccm enthalten 60,4 g Kresol, davon ein Viertel in freiem Zustande). Es dient zur groben Desinfection von Sputum, Krankenwäsche, Cadavern u. s. w. und wird auch pyridinhaltig in den Handel gebracht. Das Saprol ist ein Gemisch von rohen, pyridinhaltigen Kresolen mit so viel Kohlenwasserstoffen, dafs das Gemisch auf Wasser schwimmt; seine Feuergefährlichkeit läfst jedoch eine allgemeine Verwendung bedenklich erscheinen.

H. Nördlinger [1]) empfahl zur *technischen oder Grofsdesinfection* das von Ihm erfundene *Saprol*. Dieses Mittel ist eine ölartige Flüssigkeit, die auf wässerigen Flüssigkeiten schwimmt und dadurch eine dicht abschliefsende Decke (beispielsweise in Senkgruben) bildet, die an die wässerige Flüssigkeit allmählich ihre löslichen Bestandtheile (Phenol, Kresole) abgiebt.

Buttersack [2]) lieferte Beiträge zur *Desinfectionslehre und zur Kenntnifs der Kresole*. Er suchte für die Widerstandskraft der *Milzbrandsporen* einen Universalmafsstab. Als solcher erwiesen sich strömender Dampf und siedendes Wasser ungeeignet. Dagegen bot die 5 procentige Carbolsäurelösung ein Vergleichsdesinficiens. Er prüfte 11 Sorten von Kresolen, darunter auch die Solveole und Solutole (v. S.). Mit den letztgenannten Desinfectionsmitteln erhielt Er an Milzbrandsporen keine Resultate; besser wirkten die Kresole auf Eiterbacillen. Für tuberkulöse Sputa mufs man verdünntere Lösungen anwenden.

G. Molinari [3]) hat Studien über *Phenylborsäure*, $C_6H_5B(OH)_2$, ausgeführt. Das Präparat ist in Wasser wenig löslich; es unterdrückt die Fäulnifs schon in $^3/_4$ procentiger Lösung, die ammoniakalische Harngährung in 1 procentiger Lösung. Die Entwickelung des *Cholera-* und *Milzbrandbacillus* wurde bei einem Gehalte

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 580. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 224.

der Gelatine von 1 Phenylborsäure auf 750 Nährboden unterdrückt, diejenige des *Staphylococcus pyogenes albus* bei 1 : 500, die des Erregers der Sykosis bei 1 : 550. Die tödtliche Dosis bei subcutaner Darreichung betrug bei Kaninchen 1,5 g. Versuche mit Phenylborsäure als Antisepticum bei Wundverbandmitteln und für venerische Geschwüre ergaben gleichfalls günstige Resultate.

C. Kohlmeyer[1]) hat Versuche über die *Verwendung von Seifenlösungen zur Desinfection* ausgeführt und dabei gefunden, dafs der gröfste Theil der sogenannten Schmierseifen des Handels im Detailverkehr gefälscht (gefüllt) vorkommt. Die Fälschung (Füllung) geschieht mit Kartoffelstärkekleister, Kaliumchloridlösung, Wasserglas, Potaschelösung, ferner Leim und anderen Substanzen. Diese Seifen besitzen keine desinficirende Kraft und besonders nicht die Fähigkeit, genügende Mengen Carbolsäure zu lösen. Auch mit den medicinischen Seifen wird sträflicher Unfug getrieben.

Schaerges[2]) hat verschiedene zu *Desinfectionszwecken dienende Präparate*[3]) untersucht. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefafst:

	Kreolin	Lysol	Solveol	Solutol
In Wasser	Emulgirend	Löslich	Löslich	Emulgirend
Mit Phenolphtaleïn .	Keine Reaction	Keine Reaction	Keine Reaction	Rothe Färbung
Mit Eisenchlorid . .	Schmutzig, graubrauner Niederschlag	Gelbbrauner Niederschlag	Violettrothe Färbung	Rothbrauner (Eisenhydroxyd haltender) Niederschlag
Mit Salzsäure	Lösliche Harzausscheidung	Löslich	—	Löslich

C. Engler und E. Dieckhoff[4]) schrieben über die *Theeröl-Seifenlösungen in ihrer Anwendung zur Desinfection*, insbesondere

[1]) Chem. Centr. 1892b, 836. — [2]) Daselbst, S. 1033. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 2791. — [4]) Arch. Pharm. 230, 561.

über das *Lysol* [1]). Zunächst vertheidigten Sie Ihre Ansichten über das Lysol und Kreolin gegen die Angriffe Hueppe's [2]) und Hammer's [3]); dann theilten Sie Versuche über die Löslichkeit der *Kohlenwasserstoffe* des Petroleums in wässerigen Lösungen *fettsaurer Salze* mit. Dieselben ergaben, dafs die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in den Lösungen fettsaurer Salze der niederen Glieder sehr gering ist, dafs sie aber mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Säuren erheblich zunimmt. Ein Ueberschufs von Alkali beeinträchtigt, ein solcher von Säure befördert die Löslichkeit der Petroleumkohlenwasserstoffe in Lösungen fettsaurer Salze. Versuche über den Einflufs der Phenole auf die Löslichkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe in neutralen Seifen ergaben zunächst, dafs die Löslichkeit eines Gemisches von Phenolseife mit Kohlenwasserstoffen in Wasser mit zunehmendem Gehalte an Kohlenwasserstoffen abnimmt. Die Versuche mit Kresolseife (Lysol) führten zu der höchst merkwürdigen Thatsache, dafs die Löslichkeit eines Gemisches von 50 procentiger Kresolseife (Lysol) und Kohlenwasserstoffen des Erdöles in Wasser mit steigendem Gehalt an den letzteren zunächst nicht unerheblich zunimmt. *Phenol* ist ferner in den Lösungen fettsaurer Salze (Acetate, Valerate, Stearate, Oleate, Harzseifen) sehr leicht löslich. Kresol ist in den Lösungen der Acetate sehr wenig, in jenen der Valerate schon in allen Verhältnissen löslich. Sinkende Temperatur beeinträchtigt die Löslichkeit der Phenole in den Lösungen fettsaurer Salze. Auch die Löslichkeit von *Benzol*, *Toluol*, *Xylol* und *Terpentinöl* in wässerigen Lösungen fettsaurer und harzsaurer Salze wurde bestimmt; die Löslichkeit dieser Kohlenwasserstoffe wird durch Zusatz von Phenol, Kresol und Campher wesentlich befördert. Zum Schlusse machten Sie auf die grofse Löslichkeit von Kresol in Glycerin und dessen wässerigen Lösungen aufmerksam.

E. W. Hilgard [4]) besprach die Uebelstände der *Behandlung*

---

[1]) Vgl. JB. f. 1891, 2719. — [2]) Berliner klin. Wochenschr. 1891, 1095. — [3]) Archiv für Hygiene 1892, XIV., 119. — [4]) Report of the University of California, Bull. Nr. 96.

der zu trocknenden Früchte mit gasförmiger schwefliger Säure und empfahl, die Desinfection mit wässerigen Lösungen von *Natriumdisulfit* vorzunehmen.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

O. Dahn[1]) gab ein Verfahren zur *Herstellung von Frauenmilch aus Thiermilch* an. Er setzte der Kuhmilch *Albumin* in einer Gestalt zu, in welcher es nicht mehr gerinnt. Dieses nicht mehr coagulirbare Eiweifs wird erhalten, indem man Albumin (Hühnereiweifs, Bluteiweifs, Legumin) mit der im Hühnerei enthaltenen oder einer gröfseren Wassermenge auf eine höhere Temperatur (150°) erhitzt, wobei das anfänglich gerinnende Albumin sich verflüssigt und auch bei weiterem Erhitzen nicht wieder coagulirt.

T. Maltby Clague[2]) besprach und empfahl die aus verdünnter Kuhmilch mit Milchzucker hergestellte und sterilisirte *künstliche Menschenmilch.*

Auch R. Rieth[3]) hat ein Verfahren der „*Herstellung von Frauenmilch aus Thiermilch*" aufgefunden. Basirend auf der Thatsache, dafs das Verhältnifs von Caseïn und Albumin in der Frauenmilch ein anderes ist als in der Kuhmilch, erzeugte Er eine *Eiweifsmilch*, indem Er dem reinen Eiweifs seine Gerinnbarkeit durch Erhitzen über 100° benahm und es dann der Kuhmilch zusetzte. Hierdurch wird der Milch ein der *Albumose* nahestehender Körper einverleibt.

L. Vaudin[4]) hat Studien über die *Constitution der Milch* resp. die Frage „Ist die Milch sauer oder alkalisch?" ausgeführt. Aus den gewonnenen Resultaten zog Er folgende Schlüsse: 1. Die Milch der Säugethiere zeigt eine saure Reaction im Momente des Aus-

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 359 (D. R.-P. 60239). — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 651. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 101. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 7, 283, 483.

trittes aus der Brust. 2. Der Säurewerth der normalen Milch einer und derselben Säugethiergattung ist wenig veränderlich. 3. Alle Einflüsse, welche eine Störung in der Milchsecretion bedingen, bringen eine Aenderung der Acidität der Milch hervor. 4. Die saure Reaction derselben entspricht hauptsächlich den darin enthaltenen Proteïnsubstanzen. 5. Die Veränderungen der Acidität der Milch im Laufe der Lactationsperiode hängen ab von den Veränderungen in der Natur und der relativen Menge der Proteïnsubstanzen und der mineralischen Bestandtheile.

H. Kaull[1]) hat Untersuchungen über die *Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch bei gebrochenem Melken* ausgeführt und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: Durch das Melken wird die Absonderung irgend eines Milchbestandtheiles für sich, namentlich des Fettes, nicht beeinflufst; vielmehr findet eine gleichmäfsige Absonderung sämmtlicher Milchbestandtheile in einer gleichen mittleren Zusammensetzung statt. Dafs bei häufigerem Melken mehr Milch gewonnen werden kann, dürfte nicht auf den Melkreiz als solchen zurückzuführen sein, sondern auf den Zustand der relativen Leere, in welchen die Drüse versetzt wird. Während des Melkens findet eine erhebliche Neubildung von Milch nicht statt; gar zu häufiges Melken setzt ebenso wie ein zu langes Belassen des Secretes in der Drüse die Thätigkeit derselben herab. Nicht durch das Melken als solches, sondern nur durch die Häufigkeit der Entleerung innerhalb gewisser Grenzen wird eine Erhöhung der Milchproduction herbeigeführt.

P. Vieth[2]) besprach die mittlere *Zusammensetzung der Milch* auf Grund reichlicher, von Ihm in den Jahren 1881 bis 1891 ausgeführter (120 540) Milchanalysen. Die Monatsmittel variirten in dieser Beobachtungszeit innerhalb folgender Grenzen: Trockensubstanz 12,4 bis 13,6 Proc. (Mittel 12,9 Proc.), Fett 3,6 bis 4,6 Proc. (Mittel 4,1 Proc.) und fettfreie Trockensubstanz 8,6 bis 9,1 Proc. (Mittel 8,8 Proc.). Morgen- und Abendmilch unter-

[1]) Chem. Centr. 1892a, 595; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 471 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1892a, 902.

schieden sich im Trockensubstanzgehalt höchstens um 1 Proc. (13,1 und 14,1 Proc.); die Milchmengen verhielten sich in diesem Falle wie 100:72. Ab und zu wurde unverfälschte Milch von abnorm hohem specifischen Gewichte (1,0363) beobachtet, welche von stark gemästeten Kühen stammte, die im letzten Stadium der Lactationsperiode standen. Eine solche Milch enthielt: 86,14 Proc. Wasser, 3,62 Proc. Fett, 4,66 Proc. Eiweifsstoffe, 4,58 Proc. Milchzucker und 0,82 Proc. Asche.

L. Adametz und M. Wilckens [1]) theilten *milchwirthschaftliche Untersuchungen* mit, deren Resultate folgende waren: 1. Durch Versendung der Milch wird deren vollständige Entrahmung in Milchschleudern beeinträchtigt. Unmittelbar nach dem Melken, noch kuhwarm, wird Milch in Milchschleudern vollständiger entrahmt als nach weiterer Versendung. 2. Die Fettausbeute aus saurem Rahm ist gröfser, die daraus gewonnene Butter fester und haltbarer als die aus süfsem Rahm erzeugte. 3. Sodann für die Gröfse der Butterausbeute ist das Alter des Rahmes so lange mafsgebend, als der Säuregrad desselben eine gewisse Höhe nicht übersteigt. 4. Durch den Zusatz von Milchsäurebacterien nebst Milchhefe zum Rahm und Säuerung desselben wird die daraus gewonnene Butter wohlschmeckender und haltbarer als ohne diesen Zusatz; sie bekommt den Geschmack von Süfsrahmbutter und verliert den Futtergeschmack, insbesondere nach Sauerfutter. 5. Die durch Milchhefe erzeugte Milchzuckergährung kann durch Zusatz von Milchsäurebacterien zum Rahm unterdrückt werden, eine wichtige, für die Art der Wirksamkeit von Säurereinculturen in Form von Säureweckern bei Rahmfehlern constatirte Thatsache.

Courant [2]) schrieb über die *Bedeutung des Kalkwasserzusatzes zur Kuhmilch für die Ernährung des Säuglings*. Er fand, dafs die Gerinnbarkeit einer *Dicalciumcaseïn*lösung durch Zusatz von Kalkwasser abnimmt. In der Frauenmilch ist wahrscheinlich eine kalkreichere Caseïnverbindung enthalten als in der Kuhmilch. Zudem wirkt der Kalkwasserzusatz zur letzteren

---

[1]) Landw. Jahrb. 21, 131. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 596.

bei Magendarmkatarrhen der Säuglinge günstig. Man setzt hierfür einer gewöhnlichen Saugflasche Milch von 250 ccm Inhalt, die ein Drittel gekochte Milch und zwei Drittel gekochtes Wasser enthält, circa einen Efslöffel (15 bis 20 ccm) Kalkwasser und allenfalls als Geschmackscorrigens etwas Rohrzucker hinzu.

Ohlsen[1]) beschäftigte sich mit der *Zusammensetzung und dem diätetischen Werth der Schlempenmilch*. Er fand solche Milch weder sauer, noch zu rascherer Säuerung geneigt. Nur der Fettgehalt blieb stets, der Kalk-, Salz- und Trockensubstanzgehalt meist hinter demjenigen anderer Kuhmilch zurück. Von grofsem Einflufs ist das mit der Schlempe beigefütterte Mittel. Schlechte Milch lieferten Kühe, die aufser Schlempe [nur Biertreber und wenig Heu erhielten. Dagegen besserte sich die Milch durch Beifütterung von Heu, Schrot, Kleie u. s. w. und zwar stets im Verhältnisse zu dieser Beifütterung.

A. Stutzer[2]) hat auf dem Wege der künstlichen Verdauung (mit Magensaft und Salzsäure) gefunden, dafs *rohe Milch etwas schneller verdaut wird als sterilisirte*.

Liebig[3]) hat Untersuchungen über die *Ursachen des raschen Gerinnens der Milch beim Gewitter* ausgeführt. Er fand, dafs Ozon weder in einer 4,5 procentigen noch in concentrirter Milchzuckerlösung bei 20° oder bei höherer Temperatur eine Milchsäurebildung hervorrufen könne. Es zeigte sich ferner, dafs Ozon in Voll- und Magermilch die Säuerung verlangsamte, indem es die Spaltpilzentwickelung und damit die Umsetzung von Milchzucker in Milchsäure verhinderte. Auch bei erhöhten Wärmegraden (26 bis 31°) war die gleiche Wirkung des Ozons zu constatiren. Das rasche Gerinnen der Milch bei Gewittern ist also nicht einer Ozonwirkung zuzuschreiben. Es dürfte die Temperaturerhöhung an und für sich das Gerinnen beeinflussen, da sich die *Milchsäurebacterien* bei Temperaturen von 25 bis 30° am wirksamsten zeigen, Temperaturen, welche sich zur Zeit eines Gewitters in der Luft vorfinden. Er besprach zum Schlusse die

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 803. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 40, 317. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 490.

Möglichkeiten, durch welche Bacterien überhaupt in die Milch gelangen können.

H. P. Lunde[1]) berichtete über *Pasteurisiren von Milch und Rahm.* Die als Ursache der Abnormität der Milch auf dem jütländischen Gute Dueland von Jensen erkannte Bacterie kann durch Erhitzen getödtet werden. Abnorme Milch kann bei süfser Butterung bessere Butter liefern als durch Säuerung. Die besten Resultate erhält man jedoch nach dem Pasteurisiren.

A. G. Schmitter[2]) besprach die praktischen Erfolge der *Milchsterilisirung.* Danach sind verschiedene Apparate zur Sterilisirung in Anwendung, von welchen der Apparat von Neuhaus, Gronwald und Oehlmann der beste ist. In Leipzig wird von der Firma Siebold u. Comp. keimfreie Kindermilch in Flaschen zu 100 und 200 g Inhalt durch Mischen gleicher Theile Vollmilch mit einer 6 procentigen Milchzuckerlösung (bei Flaschen von 250 g Inhalt durch Mischen von 2 Thln. Vollmilch mit einer 7,5 procentigen Milchzuckerlösung) und darauf folgender Sterilisation bereitet. Die verwendete Milch enthält im Mittel 3,5 Proc. Fett, 4,5 Proc. Milchzucker, 3,8 Proc. Caseïn und Albumin und 0,7 Proc. Asche.

A. R. Leeds und E. P. Davis[3]) veröffentlichten *chemische und klinische Studien über die sterilisirte Milch.* Leeds hat gefunden, dafs, wie beim Kochen, so auch beim Sterilisiren ein grofser Theil des Albumins unlöslich und gleichzeitig das stärkelösende Galaktozymaseferment abgetödtet wird. Auch das Caseïn der sterilisirten Milch ist schwerer verdaulich als jenes der frischen Milch, das Fett und der Milchzucker erleiden ferner beim Sterilisiren eine Veränderung. Sterilisirte Milch ist demnach schwerer und weniger vollständig verdaulich. Will man von der sterilisirten Milch nicht abgehen, so sterilisire man dieselbe frisch von der Kuh weg oder nach einem anderen Verfahren als bisher. — Davis hält die sterilisirte Milch zwar für ein gutes Heilmittel bei Verdauungsstörungen, aber nicht für ein

---

1) Biederm. Centr. 1892, 554. — 2) Chem. Centr. 1892 a, 64. — 3) Daselbst, S. 781.

ausreichendes Nahrungsmittel. — Leeds empfahl, die Milch mit Calciumhydroxyd schwach alkalisch zu machen und 10 Minuten lang auf 68 bis 69° zu erwärmen, oder besser noch mit alkalischer Lösung von *Pankreatin* bei 36° zu behandeln und danach schnell bis zum Kochen zu erhitzen. Auf diese Art erhält man eine keimfreie, leicht verdauliche Milch.

A. R. Leeds und H. W. Conn[1]) besprachen in einem Aufsatze über *sterilisirte Milch* die Veränderungen, welche die Milch und ihre Bestandtheile bei der Sterilisation durch Erhitzen erleiden.

E. Feer[2]) berichtete auf Grund von bacteriologischen Untersuchungen über die zur *Sterilisation der Kindermilch* dienenden *Apparate* und hob die Vortheile des Flaschenapparates von Schmidt-Mühlheim (Triumpfsterilisator), des Zapfenapparates von Escherich, sowie der Milchkocher von Soltmann und von Berdez hervor.

E. Hefs und Schaffer[3]) haben Versuche über den *Einflufs des verfütterten, präcipitirten phosphorsauren Kalkes auf die chemische Zusammensetzung der Milchasche* ausgeführt. Bei Kühen, deren Milchasche etwa 26 Proc. Phosphorsäure enthielt, stieg der Gehalt der Milchasche hieran (P_2O_5) durch Verfütterung von basisch phosphorsaurem Kalk (mit 38,45 Proc. P_2O_5 und 34,12 Proc. CaO) um 3 bis 4 Proc. Thiere, die an sporadischem oder gelbem Galt litten, besafsen eine Milch mit abnorm geringem Phosphorsäuregehalt. Durch Verfütterung von phosphorsaurem Kalk gelang es allmählich, den Gehalt der Milch an Phosphorsäure auf den normalen zu steigern, ohne dafs indessen eine Heilung des Leidens hierdurch bewirkt worden wäre.

A. Mayer[4]) hat den *Einflufs von beigefüttertem Zucker auf die Constitution des Milchfettes* untersucht und gefunden, dafs die Kohlenhydrate den Gehalt des Milchfettes an flüssigen und flüchtigen Fettsäuren erhöhen und dementsprechend den Schmelzpunkt

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 23, 86. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 781. — [3]) Daselbst, S. 570; Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 170 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1892a, 399; Biederm. Centr. 1892, 652.

des Fettes erniedrigen. Nach dem Aufhören der Zuckerfütterung erhebt sich der Schmelzpunkt wieder, wenn auch nicht auf die alte Höhe.

Derselbe[1]) hat Seine Untersuchungen über die *Butter*[2]) fortgesetzt und berichtete nunmehr über den *Schmelzpunkt und die chemische Zusammensetzung derselben bei verschiedener Ernährungsweise der Milchkühe.* Er fand wiederum bestätigt, daſs der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren in auſserordentlichem Maſse bei dem nämlichen Versuchsthiere, wahrscheinlich in Folge der Variation des Futters, wechselt, und stellte auf Grund der bisherigen Resultate die „Versuchshypothese“ der Abhängigkeit der flüchtigen Fettsäuren in der Butter von den leicht verdaulichen Kohlenhydraten des Futters auf.

M. Schrodt und O. Henzold[3]) haben *Untersuchungen über Butterfett* ausgeführt, welche Sie zu folgenden Ergebnissen gelangen lieſsen: 1. Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren ist von dem Stande der Lactation abhängig und wird durch die Fütterung nicht beeinfluſst. Mit dem Vorschreiten der Lactationszeit findet eine allmähliche Verminderung der flüchtigen Fettsäuren statt. 2. In der Regel entspricht, und zwar unabhängig von der Fütterung, einem niedrigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ein höherer Gehalt an unlöslichen Fettsäuren; durch letzteren wird eine Erhöhung des Brechungsexponenten bewirkt. 3. Es treten Butterfette auf, welche durch einen niedrigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren gekennzeichnet sind; die Ursache für diese Erscheinung ist bislang nicht festgestellt. 4. In Folge der niedrigen Grenzwerthe, welche für die flüchtigen Fettsäuren auftreten können, ist die Bestimmung derselben zum Zwecke der Ueberwachung des Butterhandels nicht ausreichend. Es ist daher die gleichzeitige Ermittelung der unlöslichen Fettsäuren und des Brechungsexponenten anzurathen.

Ein Aufsatz von J. Möllinger[4]) über *Neuerungen in der Industrie der Speisefette* enthielt nur die Beschreibung neuer

[1]) Landw. Vers.-Stat. 41, 15. — [2]) JB. f. 1889, 2541, 2747. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 40, 299. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 725.

Maschinen und *Apparate*, sowie die Anempfehlung der Welmanns'schen Reaction auf Cottonöl[1]).

A. Klinger und A. Bujard[2]) untersuchten ein *Schweineschmalz*, welches schneeweifse Streifen auf weifsgelblichem Grunde zeigte. Dasselbe enthielt 12,25 Proc. Wasser, Aetznatron und ein Borsäurepräparat.

F. Wallenstein[3]) hat 16 Proben *Margarine* amerikanischer und österreich-ungarischer Herkunft *untersucht*. Der Schmelzpunkt der Substanz schwankte zwischen 23,25 und 27,0° (eine amerikanische Sorte schmolz bei 17,3°); der Schmelzpunkt der Fettsäure lag zwischen 42,0 und 45,0°, der Erstarrungspunkt der letzteren zwischen 40,0 und 42,5°. Die Säurezahl schwankte vor dem Trocknen zwischen 0,56 und 1,56, nach dem Trocknen zwischen 1,00 und 1,83. Die Jodzahl lag zwischen 43,8 und 47,6 und die Verseifungszahl der Fettsäuren zwischen 201,8 und 206,8. Alle Proben zeigten die Welmanns'sche Reaction mit Phosphormolybdänsäure[4]); ranzige Margarine, bei denen der natürliche Farbstoff theilweise oder ganz ausgebleicht ist, giebt jedoch diese Reaction nur sehr schwach oder gar nicht. Es ist also der oxydable Farbstoff der Träger dieser Reaction. In den untersuchten Margarinen waren enthalten 50,8 bis 55,2 Proc. Trioleïn, 32,7 bis 40,0 Proc. Tripalmitin (eine amerikanische Sorte enthielt nur 15,6 Proc. Tripalmitin und 39,9 Proc. Tristearin), sowie 6,8 bis 19,0 Proc. Tristearin. Im Talg herrscht das Verhältnifs zwischen Stearin und Palmitin etwa wie 1:1. In der Margarine herrscht aber die Palmitinsäure und im Prefstalg die Stearinsäure vor.

E. Molinari[5]) empfahl zur raschen *Bestimmung des specifischen Gewichtes der Molke*, die *Milch* mit 20procentiger Essigsäure schwach anzusäuern, dann auf 85° zu erwärmen, hierauf abzukühlen, die Molke abzugiefsen, sie abermals zum Kochen zu erhitzen, abzukühlen und zu filtriren. Die Bestimmung des

---

1) JB. f. 1891, 2802. — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 69. — 3) Chemikerzeit. 1892, 883. — 4) JB. f. 1891, 2802. — 5) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 67 (Ausz.).

specifischen Gewichtes geschieht mit der Westphal'schen Wage [1]). Liegt eine bereits coagulirte Milch vor, so erhitzt man sie zuerst auf 65° und fügt dann erst die Essigsäure hinzu.

G. Sartori [2]) hat die *Milch*, aus welcher *Schafmilch-Quark* (in Italien *„Ricotte“* genannt) hergestellt worden war, und den Quark selbst untersucht, sowie folgende Resultate erhalten:

	Milch		Quark	
	1887	1890	frisch	bei 100° getrocknet
Specifisches Gewicht . .	1,0377	1,0380	—	—
Wasser . . . . . . Proc.	78,70	77,50	43,29	—
Fett . . . . „	8,94	10,31	33,32	58,76
Albuminoide . . . „	6,34	6,25	11,73	20,66
Lactine . . . . . . „	5,02	4,95	10,43	18,37
Milchsäure . . . . „	—	—	0,43	0,76
Asche . . . . . . „	1,00	0,94	0,84	1,45

P. Vieth [3]) machte Mittheilungen über die im Jahre 1891 im Laboratorium der „Aylesbury-Dairy-Company“ in London ausgeführten *Untersuchungen von Milch*, *Rahm*, *Butter* und *Käse* [4]). Vom Februar bis Juli war die Milch ärmer an Trockensubstanz als in früheren Jahren. Als Gründe hierfür wurden angeführt: Im Vorjahre schlecht gewordenes Heu, aufsergewöhnlich langer und strenger Winter, sowie spätes und nasses Frühjahr. Die untersuchten Rahmsorten bewegten sich hinsichtlich ihres Fettgehaltes von 45,7 bis 51,4 Proc. (Mittel 49 Proc.), bei Doppelrahm zwischen 51,1 und 57,9 Proc. (Mittel 55,3 Proc.). *„Devonshirerahm“* und *„Clotted cream“* hatten folgende Zusammensetzung: Wasser 25,16 bis 45,55 Proc. (Mittel 33,95 Proc.), Fett 46,34 bis 68,59 Proc. (Mittel 59,30 Proc.), Proteïn und Zucker 4,96 bis 8,80 Proc. (Mittel 6,21 Proc.) und Asche 0,42 bis 0,77 Proc. (Mittel 0,54 Proc.). Der Fettgehalt der mittelst einer Centrifuge von Burmeister und Wain gewonnenen Mager*milch* überschritt nicht 0,3 Proc.

[1]) JB. f. 1870, 1064. — [2]) Chem. Centr. 1892 a, 65. — [3]) Daselbst, S. 902; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 471 (Ausz.). — [4]) Vgl. JB. f. 1891, 2724.

Ein aus Magermilch bereiteter „blauer Dorset-*Käse*“ mit von Schimmelpilzen gebildeten blauen Adern enthielt: 41,55 Proc. Wasser, 8,76 Proc. Aetherextract, 44,09 Proc. Caseïn u. s. w. nebst 5,60 Proc. Asche (worin 2,93 Proc. Chlornatrium). *Butter*proben ergaben folgende Durchschnittswerthe:

	Englische, frisch und gesalzen	Französische		Schleswig-Holstein, gesalzen	Dänische, gesalzen	Australische, gesalzen
		frisch	gesalzen			
Fett	88,88 Proc.	84,64 Proc.	84,14 Proc.	85,01 Proc.	83,80 Proc.	85,67 Proc.
Wasser	11,08 „	13,93 „	12,08 „	12,33 „	13,35 „	11,47 „
Sonstige Bestandtheile	0,59 „	1,33 „	1,81 „	1,13 „	1,02 „	1,09 „
Chlornatrium	1,45 „	0,10 „	1,97 „	1,53 „	1,83 „	1,77 „
Sättigungszahl für flüchtige Säuren (Wollny)	26,6 ccm	28,1 ccm		24,9 ccm	27,2 ccm	31,5 ccm

Tomlison u. Comp.'s *Conservirungsmittel für Milch und Rahm* war gepulverte *Borsäure*; das *Butterpulver* derselben Firma bestand aus Natriumdicarbonat, welches wahrscheinlich mit Curcumawurzel gelb gefärbt worden war. Schliefslich wurden noch Versuche über das Papierverfahren zur *Fett*bestimmung mitgetheilt, welche ergaben, dafs das erste Filtrat (nach einer Stunde) fettfrei war, dafs beim zweiten Filtrat (nach weiteren fünf Stunden) indefs die Verminderung der fettfreien Trockensubstanz lediglich dadurch bewirkt wird, dafs das Papier Proteïn zurückhält. — Derselbe[1]) hat ferner eine grofse Anzahl *Butteranalysen* von dem Jahre 1890 (Juli) bis Ende Februar des Jahres 1892 publicirt.

A. Stift[2]) theilte einige Analysen von *Käse und Milchproben* mit. *Imperialkäse* von der Fulneker Molkerei und Käsefabrik (I) und „*Fromage de Seeburg*“ (II) hatten folgende procentische Zusammensetzung:

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 101. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 454.

	I.	II.
Wasser	31,20	36,68
Stickstoffhaltige Substanz	8,38	24,38
Fett	53,40	30,68
Milchzucker (Differenz)	3,92	2,99
Salze	3,10	5,27

Je eine Probe *Schafmilch* (I.), *Kuhmilch* (II.) und *condensirte* Soxhlet'sche *Milch* von Loeflund u. Comp. (III.) enthielten in 100 Thln.:

	I.	II.	III.
Wasser	80,22	84,81	58,43
Caseïn und Albumin	5,18	4,68	10,64
Fett	6,99	5,59	10,46
Milchzucker (Differenz)	6,62	4,19	18,31
Asche	0,99 [1]	0,73 [2]	2,16
Specifisches Gewicht bei 17,5°	1,0346	1,0312	—

C. Besana [3]) schrieb eine eingehende Abhandlung über die *Ziegenmilch und den Ziegenkäse.*

M. Spica und L. de Blasi [4]) untersuchten 23 Sorten *sicilianischer Käse.* Die erhaltenen Maximal-, Minimal- und Mittelwerthe waren folgende:

	Piacentino			Caciocavallo		
	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel
Wasser	32,484	26,02	29,068	33,24	15,34	23,675
Asche	12,699	4,58	9,463	10,50	5,794	7,628
Fett	37,482	15,877	24,739	30,085	19,002	25,491
Stickstoffsubstanz	38,663	25,161	30,093	35,092	22,158	29,250
Proteïnsubstanz	30,187	13,125	23,713	30,625	11,375	23,625
Gesammtstickstoff	6,230	4,06	5,056	5,670	3,570	4,865
Proteïnstickstoff	4,830	2,10	3,714	4,900	1,82	3,78
Amidstickstoff	2,708	0,33	1,170	1,707	0,179	0,986
Ammoniakstickstoff	0,147	0,039	0,091	0,133	0,032	0,097
Chlornatrium	8,119	0,779	5,042	6,230	2,102	3,394
Phosphorsäure	1,805	0,677	1,196	1,805	0,659	1,278
Säure, als Milchsäure berechnet	2,092	1,147	1,549	2,500	0,675	1,735

A. B. Griffits [5]) theilte die *Analysen einiger englischer Käsesorten* mit:

---

[1]) Mit 0,40 Proc. Phosphorsäure. — [2]) Mit 0,24 Proc. Phosphorsäure. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 572. — [4]) Daselbst, S. 133. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 7, 282.

Käse von	Wasser	Caseïn	Fett	In siedendem Wasser lösliche Substanzen	Asche
Stilton	31,22	24,28	37,24	3,40	3,86
Cheddar	36,34	22,98	34,36	2,10	4,22
Gloucester . . .	34,10	21,68	37,92	1,98	4,32
Leicester	34,77	27,86	28,00	5,21	4,16
Cheshire	27,55	31,00	36,00	2,21	3,24
Cotherstone . .	38,20	23,82	30,25	3,81	3,92
Dorset	41,44	22,25	27,56	4,24	4,51
Wiltshire	37,23	26,52	27,82	3,88	4,55

Krüger[1]) hat Versuche über die *Herstellung, Zusammensetzung und Reifung camembertartiger Weichkäse* angestellt. Die Käse zeigten die charakteristischen Schimmelvegetationen und nach vollendeter Reifung zinnoberrothe Colonien (der rothe Farbstoff zeigt Indol- und Skatolreactionen). Es ergab sich, dafs das Verhältnifs zwischen Fett und Eiweifs in der Milch, im Käse und in der Molke das gleiche geblieben war. Der Milchzucker zerfiel am stärksten; die Käsemasse zeigte schwache Peptonreaction. Das Wachsthum der Schimmelpilze wurde durch die saure Reaction sehr begünstigt, jenes der Bacterien dagegen unterdrückt. Von den Milchbestandtheilen waren in Procenten übergegangen:

	In die Molken	In den Käse	In den Verlust
Fett	11,3	17,24	0,2
Eiweifskörper	11,6	17,13	0,2
Milchzucker	79,6	4,70	1,6
Asche	60,6	1,56	1,3
Trockensubstanz	39,3	40,58	8,2
Wasser	85,9	59,42	1,8
Verhältnifs von Fett zu Eiweifs (Milch 100 : 100,6)	100 : 93,3	100 : 104,9	—
Kalk	45,97	53,05	0,99
Phosphorsäure (P_2O_5)	53,60	47,27	1,12
Magnesia	41,35	44,32	0,82
Chlor	58,78	40,05	1,21
Kali	71,88	26,60	1,49
Natron	92,19	5,89	1,91
Kalk zu Phosphorsäure (Milch 100:114) . .	100 : 133	100 : 97,8	—

[1]) Chem. Centr. 1892b, 131.

Die Zusammensetzung der Käse in verschiedenen Stadien ihrer Reifung war folgende:

	3 Tage nach dem ersten Salzen Käse I.	14 Tage später Käse II.	6 Wochen alt Käse III.
Gesammtgewicht	278,42 g	247,59 g	206,42 g
Reaction	sauer	sauer	neutral
Polarisation	—	—	—
Aetherextract	18,39 Proc.	21,17 Proc.	26,20 Proc.
Alkoholextract	5,27 „	5,55 „	6,11 „
In Alkohol und Aether unlöslich	21,67 „	24,55 „	29,99 „
Asche	3,33 „	4,83 „	4,20 „
Trockensubstanz	45,33 „	51,07 „	62,30 „
Wasser	54,67 „	48,93 „	37,70 „
Freie Säure, 1/10-norm.-Alkali für 100 g	0,607 ccm	21,1 ccm	—
Kalk in der Asche	6,33 Proc.	—	—
Phosphorsäure in der Asche	9,15 „	—	—
Chlornatrium im Käse	1,17 „	2,69 Proc.	1,98 Proc.
Reaction des Aetherextractes	sauer	sauer	neutral
Reaction des Alkoholextractes	neutral	sauer	schwach alkalisch

L. Adametz[1]) hat Seine Studien[2]) über die *Ursachen und Erreger der anormalen Reifungsvorgänge beim Käse* fortgesetzt, sowie nunmehr die durch das Auftreten gewisser Färbungen charakterisirten anormalen Käsereifungsvorgänge untersucht. Der „schwarze Käse“ enthielt von Mikroben: 1. Den „braunschwarzen Hyphenpilz (Wychmann)“, der ebenso wie der folgende in Brunnenwässern gefunden wurde; der Farbstoff desselben ist in heifsem Wasser löslich. 2. Den „braunschwarzen Schimmelpilz Nr. 2 (Wychmann)“. Beide unterscheiden sich morphologisch durch ihr Wachsthum auf Kartoffelscheiben, sowie durch das vielfach verzweigte und mit Scheidewänden versehene Mycel. 3. Den „schwarzen Raspenschimmel (Adametz)“, ebenfalls im Quellwasser gefunden; er verflüssigt im Gegensatze zu den beiden vorher-

[1]) Chem. Centr. 1892a, 897. — [2]) Daselbst 1891a, 1080.

gehenden die Gelatine völlig und verleiht derselben eine schwärzliche, ins Olivengrüne gehende Färbung. Die wie eine rufsartige Staubschicht aussehende Haut erhält dieses Aussehen durch die mit langen Gonidienketten versehenen Gonidienträger. 4. Die „braune (oder schwarze) Schimmelhefe“, die auch bereits in Milch gefunden wurde, wächst auf glycerin- und traubenzuckerhaltigem Nähragar sehr charakteristisch; in diesem, sowie auf Kartoffeln beobachtet man das Auftreten rundlicher Zellen, welche der Hauptsache nach aus Gonidienhaufen bestehen. Die Hefe gehört eher zur Gattung Fumago (Rufsthau), da an ihr noch niemals eine Askosporenbildung beobachtet wurde.

A. Maggiora [1]) hat die *Zusammensetzung des überreifen Käse* an drei Sorten Gorgonzola-Käse, welche den Reifungsgrad in verschiedenem Mafse überschritten hatten, untersucht. Von Mikroorganismen wurden beobachtet: Mikrococcus candidus, Mikrococcus albus fluidificans, Mikrococcus citreus und rosaceus, Sarcina alba, Saccharomycesarten, Spirillen und Schimmelpilze. Die procentische Zusammensetzung der drei Käsesorten war folgende:

	I.	II.	III.
Hygroskopisches Wasser	34,41	32,43	37,63
Reinfett	37,52	34,08	36,19
Gesammtstickstoff	4,28	4,15	4,31
Rohproteïn	26,75	25,93	26,94
Reinproteïn	16,20	7,95	3,62
Ammoniakstickstoff	0,677	1,26	1,85
Amidstickstoff	1,011	1,49	1,87
Rohasche	2,74	5,77	9,54
Chlornatrium	1,33	0,99	0,91

100 g Substanz beanspruchten zur Neutralisation der frei gewordenen Fettsäuren: bei I. 29,01, bei II. 37,00 und bei III. 49,53 ccm $^1/_{10}$-normal-Kalilauge. Beim Ueberschreiten der Reifungsgrenze geht der Nährwerth des Käse progressiv herab. Auf Kosten des Paracaseïns bilden sich zunehmend gröfsere Mengen von Leucin, Tyrosin und Ammoniaksalzen.

[1]) Chem. Centr. 1892b, 230.

G. Sartori[1]) untersuchte *Stutenkäse*, und zwar mit folgenden Resultaten:

	I.	II.
Wasser	19,756	22,090
Fett	36,706	35,900
Rohproteïn	37,825	36,063
Asche (ohne Kochsalz)	2,340	2,640
Chlornatrium	3,260	3,164

A. Stutzer[2]) fand durch Verdauungsversuche mittelst Magensaft und Salzsäure, dafs die *Verdaulichkeit des Rindfleisches* durch Kochen vermindert wird.

Derselbe[3]) hat das *sterilisirte Fleischpepton* von A. Denaeyer untersucht und in demselben im Durchschnitte 19,01 Proc. organische Stoffe, 2,54 Proc. Salze und Mineralstoffe und 78,45 Proc. Wasser gefunden. Die organischen Stoffe bestanden aus 10,58 Proc. Albumose, 1,33 Proc. Pepton, 1,98 Proc. Leimpepton, 0,75 Proc. Leim, 2,35 Proc. stickstoffhaltige und 2,02 Proc. stickstofffreie Extractivstoffe. Diesem Befunde nach sind die von Niederhäuser[4]) dem Denaeyer'schen Pepton gegenüber gemachten Einwände unzutreffend. Nach Versuchen von Deiters hat die in diesem Fleischpepton vorhandene Borsäure keine schädliche Wirkung für den Patienten. — Demgegenüber bemerkte E. Niederhäuser[5]), dafs die Untersuchungsresultate von A. Stutzer nur Seine Ansicht in den wesentlichen Punkten bestätigten, indem sie zeigten, dafs das Präparat eine wechselnde Zusammensetzung hat und mit Leim versetzt worden sein mufs. — A. Stutzer[6]) wies ferner in einer Entgegnung die von Niederhäuser aus Seiner Untersuchung gezogenen Schlüsse zurück. Nach einer Mittheilung endlich des Directors der Fabrik, Heilbronn, wird das Präparat durch Verdauung von Rindfleisch mit Pepsin-Salzsäure hergestellt.

Buchholtz und Proskauer[7]) untersuchten die *Zusammensetzung der Kost in den Berliner Volksküchen*; die nach Procenten ermittelte der Kostsätze war folgende:

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 337. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 40, 321. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 909. — [4]) Daselbst 1891b, 130, 673. — [5]) Daselbst 1892b, 103. — [6]) Daselbst, S. 256. — [7]) Daselbst 1892a, 596.

		Wasser	Trockensubstanz	In 100 Thln. Trockensubstanz					
				Fett	Gesammtstickstoff	Proteïnstickstoff	Eiweifssubstanz	Kohlenhydrate etc.	Asche
1.	Weifse Bohnen und Kartoffeln	85,59	14,41	4,35	3,39	2,30	13,78	52,66	8,09
	Rindfleisch	66,30	33,70	4,14	13,68	13,43	83,93	—	2,56
2.	Erbsen und Kartoffeln	80,89	19,11	3,64	3,99	3,88	24,26	42.89	8,43
	Fettes Schweinefleisch	51,28	48,72	96,28	—	0,47	2,95	—	0,27
3.	Fisch mit Kartoffeln	75,28	24,72	13,73	3,88	3,37	21,06	39,49	7,73
4.	Kohlrüben mit Kartoffeln	85,13	14,87	7,33	1,17	0,69	4,31	59,23	9,46
	Schweinepökelfleisch	74,46	25,74	56,52	5,28	4,99	31,19	—	3,28
5.	Schneidebohnen mit Kartoffeln u. Fleischklöfsen	81,19	18,91	21,43	1,66	1,35	9,44	51,48	8,86
6.	Nudeln mit Fleischbrühe	87,75	82,25 [1]	15,57	1,86	1,55	9,69	54,20	11,74
	Rindfleisch	65,93	34,07	14,21	12,87	12,66	79,12	—	3,06

Blaschko[2]) schrieb über den *Nährwerth der Kost in der Berliner Volksküche.* Er verglich die von Buchholtz und Proskauer[3]) erhaltenen analytischen Daten mit den analytischen Befunden der Kost anderer öffentlicher Speiseanstalten und gab hierüber folgende Zusammenstellung:

	Eiweifs g	Fett g	Kohlenhydrate g
München } Suppenanstalten	14	3	32
Köln } Suppenanstalten	49	—	188
Leipzig (Voit)	24	8	71
Leipzig (Flügge) ohne Fleisch	8,8	5,6	86
Leipzig (Flügge) mit Fleisch	28,2	22,5	92,7
Dresden (Meinert) à 25 Pfg.	37,9	10	100
Chemnitz (Meinert) à 15 Pfg.	42	10	115
Berlin (Voit 1866)	47	9,23	142
	38	23	193
Berlin (Flügge 1878)	39,4	67,9 (?)	162,7
	37,6	16,9	117,4
	20,4	53,1	132,6
	55.45	41,06	165,36
Berlin (Meinert 1889) ganze Portion	76,0	15,0	130,8
Berlin (Meinert 1889) halbe Portion	33,7	11,7	120

[1]) Dürfte wohl ein Druckfehler sein. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 597. — [3]) Vgl. voranstehenden Auszug.

R. Kifsling[1]) schrieb einen Bericht über *Neuerungen auf dem Gebiete der Leim-Industrie*, aus welchem Nachstehendes entnommen werden konnte: G. Langendörfer liefs sich ein Verfahren der *Fabrikation von Leim durch Dialyse* patentiren. — T. Pringle beschrieb ein Verfahren zur *Herstellung von Leimgut*, nach welchem die thierischen Abfälle zunächst im Heifswasser- oder Dampfbade geschrumpft, dann getrocknet und durch Eintauchen in ein heifses Alkalibad von Fett befreit, endlich nach Passiren eines Alaunbades und abermaligem Trocknen auf Leim versotten werden. — A. H. Hobson hat zur *Gewinnung von Leim aus Knochen* vorgeschlagen, letztere wiederholt mit starker Alkalilösung in der Hitze zu behandeln und den entleimten Rückstand als Düngemittel zu verwenden. — Zum *Bleichen des Leims* soll man nach J. Widmer 100 kg Leimgallerte mit je 1 kg Zinkstaub und Oxalsäure erwärmen. — H. Heyne beschrieb ein *Trockenverfahren für Leim- und Gelatinelösungen.* Danach werden diese Lösungen mit Benzin oder Terpentinöl versetzt und sodann auf durch Dampf geheizte Flächen ausgegossen, wodurch man den Leim als poröses Pulver mit etwa 12 Proc. Feuchtigkeit gewinnt. — R. W. Johnson empfahl eine aus Leim und Alkalisulfoleat bestehende *Leimcomposition.* — W. Grillo und M. Schröder empfahlen die Verwendung der schwefligen Säure unter Druck zur *Entfettung der Knochen* und W. W. Wenski schlug zum gleichen Zwecke vor, die Knochen in erwärmten Centrifugen auszuschleudern. — G. Falter u. Sohn in München brachten einen *Apparat zur Prüfung der Klebkraft des Leims* in den Handel. — R. Kifsling hat einige Verbesserungen in der *Leim-Untersuchung* angegeben. Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden 30 g Leim in einem 400 ccm fassenden Kolben mit etwa 60 g Wasser übergossen und zum Aufquellen beiseite gestellt. Die freien, flüchtigen Säuren werden dann unter Vorlegung titrirter Alkalilösung vermittelst eines Dampfstromes abdestillirt. Reagirt das Uebergehende nicht mehr sauer, so säuert man die Leimlösung mit Schwefelsäure stark an und

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1315.

destillirt die nun frei gemachten flüchtigen Säuren in gleicher Weise ab. Die Destillate werden mit Salzsäure titrirt, und schliefslich wird nach Oxydirung mit Brom auf Schwefelsäure geprüft. Zur Bestimmung des *Fett*gehaltes läfst man eine Tafel Leim in einem hohen cylindrischen Glasgefäfse in Wasser aufquellen und fügt dann so viel Wasser hinzu, dafs auf 1 Thl. Leim etwa 30 Thle. Wasser kommen, bringt nun etwa 30 g Salzsäure ein und erwärmt im Wasserbade sechs bis acht Stunden lang auf annähernd 100°. Nach dem Erkalten hebert man derart ab, dafs sowohl die oberste als die unterste Schicht, im Ganzen nicht mehr als 50 bis 60 ccm, im Gefäfse zurückbleiben. Man giefst dann in einen 200 ccm fassenden Mefskolben, spült gut mit heifsem Wasser nach, trocknet das Gefäfs und spült dasselbe noch mit 50 ccm Aether aus. Die im Mefskolben vereinigten Flüssigkeiten werden durchgeschüttelt; in einem möglichst grofsen aliquoten Theile des Aethers bestimmt man dann das aufgenommene Leimfett. *Leder*- und *Knochenleime* enthielten:

	Lederleime			Knochenleime		
	Kleinster Gehalt	Höchster Gehalt	Durchschnittsgehalt	Kleinster Gehalt	Höchster Gehalt	Durchschnittsgehalt
Wasser	13,4	18,1	15,7	11,5	17,7	13,4
Asche	1,00	4,13	2,15	1,16	5,07	2,46
Fettstoffe	0,001	0,090	0,037	0,047	0,217	0,113
Flüchtige Säuren:						
freie	0,084	0,238	0,178	0,088	1,451	0,655
gebundene	0,084	0,334	0,191	0,097	0,721	0,460

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

H. W. Wiley[1]) theilte die Resultate Seiner im Vereine mit H. A. Huston, H. H. Nicholson, W. B. Rising, M. A. Scovell, S. P. Sharples, W. C. Stubbs, Shippen Wallace, F. G. Wiechmann, H. A. Weber und K. P. Mc. Elroy ausgeführten Studien über *Nahrungsmittel und deren Verfälschungen (Zucker, Melasse, Syrup, Confecte, Honig* und *Bienenwachs)* mit. — Derselbe[2]) berichtete unter dem gleichen Titel über die von G. L. Spencer und E. E. Ewell ausgeführten Studien betreffend *Thee, Kaffee* und *Cacaopräparate.* — Diese eingehenden Untersuchungen gestatten keinen kurzen Auszug.

A. J. Wedderburn[3]) veröffentlichte einen Specialbericht über die Ausdehnung und den Charakter der *Nahrungsmittelfälschungen*, enthaltend staatliche und andere Gesetze über Nahrungsmittel und Getränke.

W. E. Stone[4]) schrieb über verschiedene *Bestandtheile des stickstofffreien Extractes bei Nahrungsmittelanalysen.*

H. W. Wiley[5]) führte im Vereine mit W. Maxwell und W. A. Henry Studien über *Zuckerrübencultur und Rübenzuckerfabrikation* im Jahre 1891 aus. Die diesbezügliche eingehende Abhandlung gestattet keinen kurzen Auszug.

F. W. Dafert[6]) schrieb über *brasilianisches Zuckerrohr.*

H. W. Wiley[7]) berichtete über Seine im Vereine mit G. L. Spencer, A. A. Denton und W. J. Thompson im Jahre 1891 ausgeführten *Experimente mit Sorghum-Zucker.* Diese eingehende Abhandlung gestattet keinen kurzen Auszug.

Derselbe[8]) berichtete über *Fichtenzucker*, welcher von Berthelot[9]) aus Pinus lambertiana (Californien) vor vielen Jahren dargestellt und *Pinit* genannt wurde. Der gleiche Zucker wurde

---

[1]) U. S. Department of Agriculture, Bull. Nr. 13. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, Nr. 32. — [4]) Chem. News 65, 39. — [5]) U. S. Department of Agriculture, Bull. Nr. 33. — [6]) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de São Paulo (Brazil) 1892, 43. — [7]) U. S. Department of Agriculture, Bull. Nr. 34. — [8]) Chem. Centr. 1892a, 137. — [9]) JB. f. 1855, 673.

später von Maquenne[1]) hergestellt und als *β-Pinit* bezeichnet, da er etwas andere Eigenschaften zeigte als der von Berthelot gewonnene Zucker. Nach Seiner Ansicht sind beide Körper identisch. Der Pinit, den Er darstellte, besafs ein spec. Gewicht von 1,5338 und zeigte $\alpha_D = + 65^0$.

R. W. Bauer[2]) erhielt durch Behandeln von *Leinsamenschleim* mit verdünnter Schwefelsäure, Absättigen der Filtrate mit kohlensaurem Kalk, Ausziehen der eingedampften Syrupe mit Alkohol und Kochen mit Thierkohle eine *Zuckerlösung*, welche im 2 dm-Rohr des Schmidt-Häntzsch'schen Polarisationsapparates + 1,9° bei 19,381 ccm Volumen und 0,138 g gelöster Substanz polarisirte. Die mit Phenylhydrazin versetzte Lösung ergab eine schwache Linksdrehung und die bei 204° schmelzenden Nadeln eines *Dextrosazons*.

Ein Aufsatz von E. O. v. Lippmann[3]) über *Neuerungen in der Rübenzucker-Industrie* enthielt nur neben der Beschreibung neuerer *Apparate* die Besprechung des Einflusses und der Aussichten für die in den letzten Jahren vorgeschlagenen neueren Verfahrungsweisen zur Gewinnung von Zucker.

Aus einem längeren Berichte in Dingler's Journal[4]) über *Neue Verfahren und Apparate in der Zuckerfabrikation* konnte Nachstehendes entnommen werden: Nach A. Aulard ist die Ursache der *nadelförmigen Krystallisation des Zuckers* allein durch die Gegenwart und die grofse Menge von Kalksalzen bedingt. — C. Bögel und C. Berger liefsen sich eine Neuerung bei der *Entfärbung von Zuckerlösungen mittelst Kohlenpulver* patentiren. Danach soll in der Lösung, vor oder nach der Einführung des Kohlenpulvers, kohlensaurer Kalk (aus Kalk und Kohlensäure) gefällt werden, so dafs ein specifisch schwerer, körniger und leicht filtrirbarer Niederschlag entsteht, aus welchem durch Brennen wieder Kohlensäure erzeugt werden kann. — Drost und Schulz verwendeten zur *Herstellung von Krystallzucker* in Raffinerien den im Betriebe befindlichen, für die Bereitung von

---

1) JB. f. 1890, 2140. — 2) Landw. Vers.-Stat. 40, 480. — 3) Chemikerzeit. 1892, 500. — 4) Dingl. pol. J. 285, 115, 186, 208.

Melis, Raffinade in Broden oder Candis bestimmten Raffineriedicksaft nach erfolgter mechanischer Filtration und dem Eindampfen auf 66° Balling als Deckmittel in den Centrifugen. — Zur *Gewinnung des Zuckers aus Füllmasse* hat E. Kuthe vorgeschlagen, einer noch nicht fertig verkochten Füllmasse aus Rüben- oder Rohrzucker eine nicht mehr krystallisirende 75° warme Melasse von hohem specifischem Gewichte zuzusetzen, dann weiter zu kochen, bis eine dem Mutterlaugenwasser der ursprünglichen Füllmasse gleiche Wassermenge verdampft ist, worauf man warm ausschleudert. — J. Duncan hat bei dem Verfahren des *Abdestillirens der flüchtigen Producte aus Melassen und Syrupen* das gleichzeitige Durchleiten von Dampf, kalter oder warmer Luft, Kohlensäure oder Schwefligsäure empfohlen. — A. Herzfeld schrieb ein umfassendes Gutachten über die zweckmäfsigste Art der *Werthschätzung des Rohzuckers*. — Alberti und Hempel prüften die von Soxhlet [1]) empfohlene Methode der *Wasserbestimmung bei Rohzuckern*, unter Berücksichtigung ihres Werthes für die Werthberechnung der Rohzucker und erhielten bei den ausgeführten Versuchen zufriedenstellende Resultate. — v. Lippmann beschrieb das *Würfelzuckerverfahren* von Adant und sprach sich sehr günstig über dasselbe aus. — R. Lehmann und A. v. Klauss haben sich ein Verfahren zur *Reinigung von Füllmassen, Rohzucker und Nachproducten* mittelst von unten nach oben durchgeleiteter Syrupe (Klärsel) von steigendem specifischem Gewichte patentiren lassen. — In der Wochenschrift des österreichisch-ungarischen Centralvereins für Rübenzuckerindustrie wurde ein Bericht über das in Nordamerika versuchte Verfahren der *Reinigung von Rohzucker* aus Zuckerrohr mittelst Auswaschens durch Alkohol mitgetheilt.

F. Ondrasek [2]) empfahl die *Reinigung der Diffusionssäfte vor der Saturation* durch Filtration (zwischen Anwärmer und Mischer) über gewaschenem Coaks.

Ruhnke [3]) hat gefunden, dafs unter den Ammoniumverbin-

---

[1]) Vgl. die Abhandlung JB. f. 1880, 1011. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 557 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1892b, 600.

dungen das Ammoniumsulfat diejenige Verbindung ist, welche bei den Temperaturen der Saftdämpfe (der *Zucker*fabrikation) am beständigsten ist. Er führte in Folge dessen Versuche aus, um das *Ammoniak der Saftdämpfe* als Sulfat zu gewinnen.

B. Terne[1]) beschrieb das Vorkommen von *Eisen in Knochenkohlen* und den Einfluſs desselben auf Unregelmäſsigkeiten bei der Reinigung von *Zucker*säften.

F. Poupě[2]) hat mit dem von Herles[3]) angegebenen *Fällungsmittel für Zuckerlösungen* (basisch salpetersaurem Blei) Versuche ausgeführt, welche die günstige Wirkung dieses Mittels bestätigten.

A. Nugues[4]) bestritt in einer Studie über den *Einfluſs der Salze auf die Krystallisation des Zuckers* die herrschende Ansicht, daſs die Salze die Ursache des Nichtkrystallisirens von Zucker sind. Er versuchte durch Experimente Seine Ansicht zu stützen und den Einfluſs verschiedener Basen sowie ihrer Salze festzustellen. Es erwies sich, daſs die Kalksalze der Zuckerkrystallisation am günstigsten sind, und daſs danach die Natron-, sowie endlich die Kalisalze folgen.

A. Herzfeld[5]) hat die *Löslichkeit des Zuckers* in reinem Wasser bei Temperaturen bis 100° und in Lösungen anderer Substanzen bestimmt, sowie gefunden, daſs ältere Beobachtungen von Marschall und Anderen, wonach jedem bestimmten Körper in seiner wässerigen Lösung auch ein bestimmtes Verhalten gegenüber der Löslichkeit des Zuckers zukommt, durchaus nicht richtig ist. Er fand, daſs das Verhalten der Substanzen davon abhängt, in welcher Menge sie vorhanden sind, und zwar, daſs alle Substanzen organischer und unorganischer Natur als sogenannte *Melasse*bildner auftreten, wenn sie in verhältniſsmäſsig groſser Menge zugegen sind, in geringer Menge aber stets zuckeraussalzend wirken. Wenn man mit unreinen Zuckerlösungen decken will, muſs man dieselben daher etwas dünner, zuckerärmer her-

---

[1]) Proc. of the Franklin Institute, J. F. I., April 1892. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 416. — [3]) JB. f. 1889, 2470. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 339. — [5]) Daselbst, S. 600.

stellen als reine gesättigte Zuckerlösung von der nämlichen Temperatur [vgl. das Steffen'sche Verfahren [1])]. Er fand ferner, dafs beim Abkühlen der Füllmassen unter 50° noch ein wesentliches Wachsen der Zuckerkrystalle erfolgen mufs, bekannte Sich daher als Anhänger des Verfahrens der Krystallisation in Bewegung. — Derselbe [2]) berichtete über die Art der *Ermittelung von Verdünnungstabellen für die Waschsyrupe* der nach dem Steffen'schen [1]) Verfahren arbeitenden Raffinerien und behandelte den Einflufs der Kalksalze der organischen Säuren, die bei der Zerstörung von Invertzucker oder Caramel durch Kochen mit Kalk entstehen, auf die *Melassebildung.* Es zeigte sich, dafs eine melassenbildende Wirkung im praktischen Sinne diesen Salzen nicht innewohnt, dafs sie jedoch die Ursache des Rückganges der Alkalinität sind. Zum Schlusse gab er eine Tabelle, zum Vergleich der Grade Brix einer gesättigten Zuckerlösung bei der Sättigungstemperatur mit ihrem Gehalt an Zucker.

L. Battut [3]) besprach die *Zuckerverluste beim Verdampfen und Verkochen.*

H. C. Prinsen-Geerligs [4]) berichtete über die *melassebildenden Bestandtheile bei der Rohrzuckerfabrikation.* 17 untersuchte *Melassen* enthielten: circa 60 Proc. Gesammtzucker, 26 bis 44 Proc. Rohrzucker, 8 bis 20 Proc. Dextrose, 6 bis 15 Proc. Lävulose, 17 bis 28 Proc. Wasser, 5 bis 9 Proc. Asche und 8 bis 22 Proc. organische Nichtzuckerstoffe. Das Ueberwiegen der Dextrose über die Lävulose scheint seinen Grund darin zu haben, dafs bei längerer Berührung mit Luft die Lävulose zuerst zersetzt wird. Raffinose wurde nicht gefunden. Dagegen konnten *Pectinstoffe*, *Bernsteinsäure*, *Aepfelsäure*, *Essigsäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure*, *Metapectinsäure*, *Glucinsäure* und die von Reichardt [5]) entdeckte *Saccharumsäure*, welche identisch ist mit der von Winter [6]) kürzlich beschriebenen *Cannasäure*, nachgewiesen werden. Die letztere Säure ist sechsbasisch, hat den Schmelzpunkt von 175° und bildet durchscheinende Blättchen.

---

[1]) JB. f. 1889, 2760. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 814. — [3]) Daselbst, S. 1008. — [4]) Daselbst, S. 763. — [5]) JB. f. 1870, 843. — [6]) Nicht in den JB. übergegangen; vgl. JB. f. 1888, 2369.

Das *Kupfersalz* jener Saccharumsäure, $C_{14}H_{10}Cu_8O_{13} . 8 H_2O$, konnte krystallisirt erhalten werden. Die *Eisen*-, *Aluminium*-. *Blei*- und *Baryumsalze* sind unlöslich, das *Natrium*- und das *Kalksalz* sind dagegen leicht löslich in Wasser; in Alkohol sind alle Salze unlöslich. Von obigen Säuren sind nur Aepfelsäure und Bernsteinsäure im Saft vorhanden, die übrigen entstehen erst durch Einwirkung von Alkalien auf Glykose. Die mechanische *Melasse*theorie, wonach die Zähflüssigkeit der Masse das weitere Auskrystallisiren von Zucker verhindert, ist unhaltbar, da Zucker noch aus viel zäheren Flüssigkeiten auskrystallisirt. In der Rübenmelasse ist mehr Zucker enthalten als dem Wassergehalte entspricht; es ist demnach wahrscheinlich, dafs der Zucker hier in leichter löslichen Verbindungen mit anderen Substanzen (den positiven Melassebildnern) vorhanden ist. Als solche Melassebildner wirken besonders das *Kaliumcarbonat* und die Kalisalze der organischen Säuren. Glykosen und Invertzucker sind, entgegen der bisherigen Annahme, indifferent. Die Rohrzuckermelasse enthält weniger Zucker als ihrem Wassergehalte entspricht; dennoch vermag sie keinen Zucker mehr aufzulösen. Hier müssen also Substanzen vorhanden sein, welche die Lösung des Zuckers verhindern, während Melassebildner fehlen. Die Glykose trägt wesentlich zur Vermehrung der organischen Bestandtheile der Rohrzuckermelasse bei, indem sie durch Kalk in Säuren übergeführt wird, welche von Neuem invertirend auf den Rohrzucker wirken. Zur Verhinderung des letztgenannten Processes empfahl Er den Zusatz von Baryt oder von viel Kalk mit nachfolgender Kohlensäurebehandlung.

T. Koydl[1]) gab ein *Inversionsverfahren für die Raffineriepraxis* an. Dasselbe besteht in einer Abänderung der Herzfeld-schen Vorschrift[2]), indem nicht das halbe Normalgewicht Zucker in 75 ccm Wasser gelöst, sondern jenes berechnete Gewicht auf 250 ccm Lösung gebracht wird, welches nothwendig ist, um in 75 ccm Lösung das halbe Normalgewicht an Trockensubstanz zu haben. Er bestimmte die Inversionsconstanten und war der An-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 93 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2582.

sicht, dafs bei reineren Producten die Constante 32,67 und bei unreineren die folgende 32,73 zu verwenden sei. Schwieriger gestalten sich nur die Verhältnisse bei Osmosewässern. Er gab auch eine Vorschrift zur sicheren und raschen *Bestimmung der Raffinose*[1]) in Melasse an, welche auf der Abscheidung dieser Substanz unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln beruht.

Zwischen J. Weisberg[2]) und T. Koydl[3]) hat sich eine Discussion über die *Fällbarkeit der Raffinose*[4]) *durch ammoniakalischen Bleiessig* entsponnen. Während Ersterer behauptet, dafs die Raffinose durch das genannte Mittel vollständig gefällt wird, hat Koydl durch Versuche nachgewiesen, dafs dies nicht der Fall ist.

A. Wohl und A. Kollrepp[5]) haben ein Verfahren zur *Darstellung von Invertzucker* angegeben. Dieses Verfahren besteht in der Behandlung mehr als 40procentiger (besonders 70- bis 80procentiger) Zuckerlösungen bei Temperaturen von höher als 40° (vorzugsweise 70 bis 95°) mit etwa $^1/_{10}$ Proc. oder weniger hydratfreier Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure oder $^4/_{10}$ Proc. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Flufssäure oder schwefliger Säure bei etwa 80procentigen, und bis zur dreifachen Menge bei 40procentigen Zuckerlösungen. Liegt aschereicher Zucker vor, so mufs die Menge der Säure um die zur Zerlegung der Aschensalze erforderliche Quantität vermehrt werden. Zur Entfernung des Säureüberschusses bei Verwendung von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Phosphorsäure und Flufssäure wird Calciumcarbonat benutzt.

T. Weigle[6]) *untersuchte* einen billigen *Zuckerhonig*. Derselbe bestand aus einer sehr concentrirten Lösung von reinem Invertzucker, der durch Zusatz von minimalen Mengen von Farbstoff und Riechstoff das Aussehen und den Geruch des Bienenhonigs erhalten hatte.

O. Saare[7]) hat Versuche über die Verwendung der *Flufs-*

[1]) JB. f. 1885, 1750 f., 2147 f. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 416. — [3]) Daselbst, S. 653. — [4]) JB. f. 1885, 1750 f., 2147 f. — [5]) Dingl. pol. J. 285, 42. — [6]) Chem. Centr. 1892a, 783. — [7]) Daselbst, S. 574; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 375 (Ausz.).

säure in der Stärkefabrikation [1]) gemacht, indem Er diese Säure dem Schlamme im Aufsenbassin einer gröfseren Stärkefabrik zusetzte. Das erhaltene Resultat war nicht günstig, indem es sich zeigte, dafs die antiseptische Wirkung der Flufssäure nicht so grofs ist, um bei Zusätzen, wie sie mit den entstehenden Unkosten noch vereinbar sind, die Bacterien im Schlamme abzutödten. Bei der Verarbeitung des letzteren kommt es vor Allem darauf an, solche Stoffe, die hierin die Stärkekörner unter sich und mit Fasertheilen verkleben, von diesen loszutrennen. Dies bewirkt aber die Flufssäure in den angewandten Mengen (20 g pro 1 hl) offenbar nicht.

Aus zwei Artikeln in Dingler's Journal über *Fortschritte und Neuerungen auf dem Gebiete der Fabrikation von Stärke, Dextrin, Traubenzucker u. s. w.* [2]), welche im Wesentlichen die Beschreibung neuer Apparate und Maschinen enthielten, konnte nur Nachstehendes entnommen werden: O. Reinke hat die *Bestimmung der Stärke in der Schlammstärke* nach vier verschiedenen Methoden durchgeführt, wobei Er zu dem Schlusse gelangte, dafs die Hochdruckmethode die bequemste und sicherste sei. — H. Brackebusch gab ein Verfahren zur *Herstellung heller Kartoffelpülpe* an. Das Wesentliche dieses Verfahrens besteht in dem Zusatz einer flüchtigen organischen Säure, am besten von Essigsäure zur Pülpe vor dem Trocknen. — Saare bestimmte den *Trebergehalt von* zehn verschiedenen *Kartoffelsorten*, welche drei verschiedenen Bodenarten entnommen waren. Der mittlere Trebergehalt betrug 2 Proc., die Schwankungen desselben beliefen sich auf 2,6 bis 1,3 Proc. — A. Dubosc machte Mittheilungen über *Sago* oder *Palmstärke.* — T. Bokorny hat Versuche über *Stärkebildung aus Formaldehyd* ausgeführt und gefunden, dafs Methylal und oxymethylsulfonsaures Natron (gemischt mit Dikalium- oder Dinatriumphosphat) die Stärkebildung in Pflanzen (Spirogyren) wesentlich fördern. — F. Ullik führte Untersuchungen aus über *Wasserbindungsvermögen von Stärke und dabei beobachtete Temperaturerhöhungen.*

---

[1]) Vgl. JB. f. 1889, 2798. — [2]) Dingl. pol. J. 285, 184, 211.

Aus mehreren Artikeln in Dingler's Journal über *Fortschritte in der Spiritusfabrikation* [1]) konnte Nachstehendes entnommen werden: G. Heinzelmann berichtete über die *Verarbeitung von Erbsen in der Brennerei* zur Gewinnung von Spiritus und Futter. Der erhaltene Spiritus zeigte einen angenehmeren Geschmack und Geruch als Mais- und Kartoffelspiritus, wärend die Erbsenschlämpe einen hohen Futterwerth besafs. — Holdefleifs schrieb einen Bericht über *Kartoffelanbauversuche im Jahre 1890*, F. W. Grofs über die *Frühcultur der Kartoffeln* und R. Thaxter über den *Schorf der Kartoffeln*. — C. Wood untersuchte *gute, verkäufliche und* sogenannte *magere Maiskörner*. Erstere enthielten 10,99 Proteïn, 5,40 Fett, 80,52 stickstofffreie Extractstoffe, 1,60 Rohfaser und 1,49 Asche, letztere dagegen 12,50 Proteïn, 4,97 Fett, 79,14 stickstofffreie Extractstoffe, 1,68 Rohfaser und 1,71 Asche in 100 Thln. Trockensubstanz. — A. Petermann führte Untersuchungen über die *Bekämpfung der Kartoffelkrankheit* aus und gelangte zu folgenden Schlüssen: 1. Die Kupfer-Kalkmischung stellt ein wirksames Mittel gegen die von der Peronospora infestans verursachte Erkrankung der Kartoffeln dar. 2. Die Erträge an kranken Knollen sehr stark vermindernd, wirkt die Kupfer-Kalkmischung weder nachtheilig auf die Gesammternte, noch auf den Stärkemehlgehalt ein. 3. Der geeigneteste Zeitpunkt für die Behandlung ist gekommen, wenn sich die ersten Anzeichen der Krankheit bemerkbar machen; gegeben werden vortheilhaft pro Hectar 50 kg Kupfervitriol und 25 kg Kalk in 15 hl Wasser gelöst. 4. Es ist wahrscheinlich, dafs eine Lösung, welche an Stelle des Kupfervitriols die gleiche Menge an schwefelsaurem Eisen enthält, ein ebenso wirksames, jedoch wesentlich billigeres Mittel gegen die Kartoffelfäule vorstellt. — J. Ehrensperger berichtete ebenfalls über die günstige Wirkung der *Besprengung der Kartoffeln mit Kupferlösung*. — E. Kramer führte bacteriologische Untersuchungen über die *Nafsfäule der Kartoffelknollen* aus. Danach verdankt diese Nafsfäule ihre Entstehung einem einzigen Pilz (Bacillus), der zu der Classe

[1]) Dingl. pol. J. 283, 21, 111; 284, 19; 285, 22, 70, 93, 161, 204, 237, 260.

der Buttersäuregährung hervorrufenden und zu den aëroben Bacterien zählt. Der Eintritt in die Kartoffel findet nur durch die Rindenporen statt, deren Vermehrung durch Nässe begünstigt wird. Zuckerreiche Kartoffeln werden früher und stärker angegriffen als stärkereichere. In der Praxis wird Umstechen und Lüften der Kartoffeln für nützlich gegen die Nafsfäule gehalten, zur Begünstigung der Trockenfäule. — L. Mandl hat ein Verfahren zum *Dämpfen des Rohmateriales für die Spiritus- und Prefshefefabrikation* angegeben, welches darin besteht, dafs das Rohmaterial, unter eventuellem Zusatz von Wasser, mittelst Wasserdampfes bis zu einer dem Druck der Atmosphäre entsprechenden Temperatur erhitzt, resp. gedämpft und darauf mit gespannter Luft unter Druck gestellt, sowie eventuell aus dem Dämpfer ausgeblasen wird. — Dams hat unter Anwendung von *doppelt schwefligsaurem Kalk* bei gutem Materiale keinen Erfolg für die *Gährung* beobachtet. — Brauer hielt die Anwendung des *schwefligsauren Kalks* bei Verarbeitung von schlechtem Material für empfehlenswerth. — Auch Tietze erhielt eine etwas erhöhte Ausbeute bei Verwendung von *schwefligsaurem Kalk* für schlechtes Material. — In den Sectionsversammlungen des Vereins Bayerischer Spiritus- und Branntweinproducenten wurde über die günstige Wirkung des *Flufssäureverfahrens* [1]) berichtet. — Maercker schrieb ein Werk: „*Das Flufssäureverfahren in der Spiritusfabrikation.* Nach Untersuchungen von Clufs und Schuppan [2]), wie nach den Erfolgen der Praxis kritisch bearbeitet.“ In diesem Werke sprach Er Sich rückhaltlos für das Effront'sche Flufssäureverfahren [3]) aus. — C. Funk und N. v. Balogh empfahlen zur *Vergährung von Maischen*, *Teigen und Würzen*, sowie zur Verhinderung von Spaltpilzgährungen den Zusatz von *Glycerinphosphorsäure.* — *Zur gesonderten Gewinnung von Feinsprit und Fuselöl* unmittelbar aus Maische gab R. Ilges einen *Temperaturregler* an. — Ohlsen beobachtete bei *Fütterung mit Schlempe* grofse Schwankungen im Gehalt der Milch

[1]) Vgl. JB. f. 1889, 2798; f. 1890, 2787, 2800 f. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst.

an allen Bestandtheilen. — Brauer und Klaser gaben einen *Spirituscontrolapparat* an. — A. Rossel beschrieb ein *Glasebullioskop* zur Bestimmung von Alkohol in Wein oder Liqueur ohne Destillation. — R. Géduld berichtete über ein neues Enzym, die *Glucase*. Dieses Enzym existirt, theils in löslichem, theils in unlöslichem Zustande in den nicht gekeimten Getreidekörnern; in der gekeimten Gerste kommt die Glucase in unlöslicher Form vor. Das Enzym verflüssigt nicht Stärkekleister und wandelt lösliche Stärke nur äufserst schwach um. Dagegen verwandelt die Glucase bei 50 bis 60° die verschiedenen *Dextrine* theilweise und allmählich mit gleicher Geschwindigkeit in Dextrose; die Bildung freilich von Zwischendextrinen ist hierbei nicht unmöglich. Wird der gebildete Zucker durch Gährung zerstört, so kann die Gesammtmenge des Dextrins umgewandelt werden. Die schärfste Wirkung übt die Glucase auf die *Maltose* aus, indem sie dieselbe vollständig in Dextrose überführt. In der Vegetation spielt dieses Enzym eine grofse Rolle, indem es die Ueberführung der Stärke in Dextrose vermittelt. — J. Wortmann schrieb über den Nachweis, das Vorkommen und die Bedeutung des *diastatischen Enzyms* in den Pflanzen. — J. Mrotschkovsky hat gefunden, dafs eine 3 procentige Carbolsäurelösung das *diastatische Ferment* noch nicht zu vernichten im Stande ist und eine 1- bis 2 procentige Carbolsäure- oder 2- bis 5 procentige Jodoformlösung dasselbe überhaupt nicht beeinträchtigt. Dagegen wird die Einwirkung der Diastase auf Stärke schon durch 0,1 Proc. *Salicylsäure* und durch 1:200000 Quecksilberchlorid aufgehoben. — Liebscher hat in *Saké* [1]) nur nach mehrwöchentlicher Gährdauer 11 bis 15 Proc. Alkohol auffinden können. Das *Koji* (Aspergillus Oryzae) ist wohl im Stande, Stärke in Zucker überzuführen, ist aber kein Gährungserreger; die Gährung wird hier durch wilde, der Luft entstammende Hefe hervorgerufen. Zu den Versuchen ist nicht das pasteurisirte Saké, sondern das *Moto* zu benutzen. — E. Rifs berichtete über die *Verflüchtigung von Alkohol bei der Gährung* und berechnete den

---

[1]) JB. f. 1890, 2832.

jährlichen Verlust auf je 100 hl Alkoholerzeugung zu 1 hl absolutem Alkohol. — E. Laurent schrieb über die *Ernährung der Hefe* und die *Bildung von Glykogen*. Er fand bei den Versuchen, dafs bei vielen Nährstoffen eine Bildung von Glykogen in der Hefe stattfindet, und dafs dessen Menge bis zu 32,6 Proc. betragen kann. — A. Mayer hat eingehende Studien über *Milchsäuregährung* ausgeführt. Aus den erhaltenen Resultaten können hier nur nachstehende Sätze hervorgehoben werden: Milchsäuregährung wird sehr begünstigt, wenn Gelegenheit gegeben ist zur Neutralisirung des sauren Gährungsproductes. Diese Gährung ist auch möglich bei Ausschlufs der Luft. Freier Sauerstoff hat einen sehr bedeutend begünstigenden Einflufs auf dieselbe, sowohl zu Anfang des Vorgangs wie dauernd. Die Menge des bei der Gährung in Mitleidenschaft gezogenen Sauerstoffs ist zu gering, um in der Gleichung hierfür eine besondere Rolle zu spielen. Es giebt echte Milchsäuregährungen, bei denen keine wesentliche Kohlensäureentwickelung stattfindet. Die optimale Gährungstemperatur ist zwischen 30 und 40° zu suchen. Die zur Neutralisation der entstandenen Säure günstigste Base ist Calcium, die ungünstigste Zink. — M. L. Perdrix berichtete über einen *Stärke* vergährenden und *Amylalkohol* erzeugenden anaëroben *Wassermikroben*. — Piatkowski hat Versuche über die *antiseptische Wirkung der Milchsäure* ausgeführt, welche ergaben, dafs durch einen hohen Säuregrad die Entwickelung der Hefe verlangsamt wird. — H. Tappeiner hat gefunden, dafs die *Verfütterung der* bei dem Effront'schen Verfahren [1]) gewonnenen *Schlempe* den Thieren keinen Nachtheil bringt, vorausgesetzt, dafs der Zusatz von Fluoralkalien die bisher angewendete Menge nicht um ein Mehrfaches übersteigt. — J. Huygens fand, dafs der *Ersatz des Zuckers durch Saccharin* [2]) in unseren Nahrungsmitteln in Folge der geringen dabei in Frage kommenden Mengen als unschädlich anzusehen ist. — Hanow prüfte verschiedene *Spirituskochapparate*, wobei Er fand, dafs keiner der neueren Apparate so sparsam und dabei doch so energisch wirkt

---

[1]) JB. f. 1889, 2798; f. 1890, 2787, 2800 f. — [2]) JB. f. 1885, 2098, 2099.

wie der alte Berzelius-Brenner. — Brümmer hat Versuche über den *Einflufs der Saatkartoffeln* von mehr oder minder fruchtbaren Stauden *auf die Kartoffelerträge* und über die Auswahl der Saatkartoffeln im Herbste ausgeführt. — Ueber die *Auswahl und Beurtheilung der Kartoffelsorten* schrieb G. Schulze. — Andrae hat mit dem *Bespritzen der Kartoffeln mit Kupferlösung* zur Bekämpfung der Kartoffelkrankheit gute Resultate erhalten. — J. Henning berichtete über die *Bereitung von Maismalz*. — R. Heinzelmann schrieb über die *Herstellung extrem dicker Maischen*, deren Aufschliefsung und Vergährung. — Wittelshöfer gab Rathschläge über das *Zumaischen von Mais* zum Zwecke der Erhöhung der Concentration der Kartoffelmaischen. — M. Irmisch führte Studien über den *Vergährungsgrad* und über zwei Hefecharaktere aus, wobei Er 37 verschiedene Heferassen auf ihre Vermehrungsfähigkeit und auf den durch sie erzeugten Vergährungsgrad untersuchte. — B. Görner hat ein *Verfahren zur Gährungsregulirung der Spiritusfabrikation* unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff angegeben. Danach werden für 1000 Liter Maische 1 bis 2 g *Schwefelkohlenstoff* entweder beim Kühlen auf 24 bis 32° oder beim Anstellen mit Hefe oder endlich während der Gährung zugesetzt. Hierdurch soll eine absolut reine Alkoholgährung ohne Säurebildung zu erzielen sein. — Horn hat einen *Spirituscontrolapparat* angegeben. — Rossel gab folgende Vorschrift zur Herstellung einer *haltbaren Fehling'schen Lösung*: 34,56 g reines Kupfersulfat, 150 g acroleïnfreies Glycerin und 130 g Kaliumhydroxyd werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1000 ccm aufgefüllt. — F. G. Wichmann hat die *Einwirkung von Salzsäure auf Invertzucker, Dextrose und Lävulose* studirt, sowie gefunden, dafs bei allen drei Zuckerarten Kochdauer und Säuremenge sich gegenseitig vertreten können, dafs also die doppelte Säuremenge dieselben Veränderungen hervorbringt wie die halbe Säuremenge bei doppelt so langer Kochdauer. Dagegen sind die Veränderungen, welche die verschiedenen Zuckerarten bei gleicher Behandlung erleiden, sehr verschiedene. Man kann also diese Bestimmungsmethode nicht anwenden, um die Mengen Invertzucker, Dextrose und

Lävulose zu bestimmen, wenn dieselben gemeinsam vorhanden sind. — Die von der schweizerischen Alkoholverwaltung angewendeten *Methoden der Spiritusuntersuchung* wurden beschrieben. — R. Bourquelot untersuchte die *Kohlenhydrate in* 36 Arten von *Pilzen*; Er fand in denselben Glykose, Lävulose, Trehalose, Mykose, Mannit und in dem Lactarius volemus eine neue Zuckerart, den *Volemit*. — E. Schulze hat die Bildung *stickstoffhaltiger organischer Basen beim Eiweifszerfall im Pflanzenorganismus* studirt; Er konnte aus den Keimlingen von Lupinen, Soja und Kürbis beträchtliche Mengen einer Basis, *Arginin*, $C_6H_{14}N_4O_2$, isoliren. — E. Kayser hat die *Fermente der Ananas* untersucht. Aus einem spontan gährenden Ananasmost konnte Er eine Hefe nebst einem Schimmelpilz isoliren und ihr Verhalten gegenüber Kohlenhydraten studiren. Beide Organismen besitzen ein schwächeres Gährvermögen als die gewöhnlichen Wein- oder Bierhefen, zeichnen sich aber vor diesen dadurch aus, dafs sie bei der Gährung ein Bouquet entwickeln, welches sie auch den Nährmedien mittheilen. — Derselbe beschrieb eine *Laktose vergährende Hefe*, welche andere Zuckerarten nicht vergährt, sondern sie nur verbrennt, ohne Alkohol zu erzeugen. — Wijsmann machte Mittheilungen über den *Stickstoffgehalt der Hefe*. Er fand, dafs der Gesammtstickstoffgehalt derselben schon während einer einzelnen Gährung sehr grofsen Schwankungen unterliegt. Die Hefezellen besitzen die Eigenschaft, gewisse Stoffe im Gegensatze zu anderen zu absorbiren, und zwar insbesondere stickstoffhaltige Körper; Ammonphosphat wurde von der Hefe nicht unverändert absorbirt. — G. Giegold hat ein Verfahren zur *Nutzbarmachung von Hefewaschwasser* (zur Kesselspeisung oder zum Waschen) mittelst *Elektricität* angegeben. Durch den elektrischen Strom soll das Waschwasser von den Fäulnifserregern befreit werden. — Spiro und Stübe gaben ein Verfahren zur *Gewinnung von Alkohol aus Molken* an, welches auf der gemeinschaftlichen Verarbeitung von Molken und Melasse beruht. — Die Société Générale de Maltose in Brüssel empfahl die *Behandlung des Ackerbodens mit löslichen Fluorverbindungen*, um darauf wachsendes *Getreide* für Brauereizwecke geeigneter zu machen. — Villon

beschrieb die verschiedenen Anwendungen des *Ozons in der Branntweinindustrie* zum Altmachen oder Conserviren von Weinen und Spirituosen. — C. v. Eckenbrecher, F. Heine und Maercker berichteten über *Kartoffelanbauversuche.* — O. Reinke machte Untersuchungen über den *Mais der Ernte 1891.* Die beobachteten Extreme waren folgende: Pferdezahnmais enthielt 13,75 bis 18,53 Proc. Wasser und 61,69 bis 63,30 Proc. Stärke; europäischer Mais sodann 14,28 bis 21,05 Proc. Wasser und 54,72 bis 63,80 Proc. Stärke; eine Mischung davon 16,52 bis 18,21 Proc. Wasser und 61,00 bis 62,40 Proc. Stärke. — Hayduck berichtete über die Ergebnisse der Preisbewerbung zur *Herstellung des besten Malzes.* Die Prüfung der eingesendeten Malzsorten ergab: 1. Das diastatische Vermögen war sehr verschieden, am geringsten bei den Malzen aus Hafer und Gerste. 2. Aufser der Keimfähigkeit ist die Schwere des Kornes von Einflufs auf die diastatische Wirkung des Malzes; leichte Gersten geben ein wirksameres Malz. 3. Mit steigendem Gehalt der Gerste an Gesammtstickstoff sowohl wie an löslichem Stickstoff nimmt die diastatische Kraft des Malzes zu. 4. Die diastasereichsten Malze waren diejenigen, bei denen der Blattkeim die Länge des Kornes nicht übertraf. 5. Bei der Entwickelung der Wurzelkeime dagegen kommt es nicht auf die Länge derselben an, sondern auf den Gehalt dieser Keime an Trockensubstanz. Mit zunehmendem Gehalte der Malzkeimtrockensubstanz wächst die diastatische Wirkung des Malzes. 6. Die Menge der stickstofffreien Extractstoffe desselben steht in keiner Beziehung zur diastatischen Wirkung. 7. Ein bestes Mälzungsverfahren liefs sich nicht feststellen, mehr als das Verfahren kommt die Auswahl des Malzgutes in Betracht. — In der Zeitschrift für Spiritusindustrie wurden verschiedene Vorschläge zur *Anreicherung der Maismaischen mit stickstoffhaltigen Hefenährstoffen* gemacht. — J. Effront[1]) hat die Bedingungen studirt, welche *Gährflüssigkeiten* erfüllen müssen, damit *Fluorverbindungen* in ihnen die gröfste Wirkung ausüben[2]). Danach kommt für die anti-

---

[1]) Monit. scientif. [4] 6a, 81. — [2]) Vgl. JB. f. 1889, 2798; f. 1890, 2787, 2800 f.

septische Wirkung der Fluoride in erster Reihe der Säuregehalt der Maischen und dann auch die Temperatur in Betracht. Die Fluoride üben nur in saurer Lösung und zwar am besten bei 50 bis 60° ihren günstigen Einflufs aus. Bezüglich der Einwirkung derselben auf das Protoplasma der Hefezellen spielt die chemische Zusammensetzung des Nährmediums die Hauptrolle. Die *Phosphate* und namentlich das Kaliumphosphat reguliren die Einwirkung der Fluoride auf die Hefe. Die Wirkung derselben ferner auf die letztere wird jedoch durch den Säuregehalt der Würze beeinflufst, indem die Hefevermehrung und die Alkoholausbeute um so mehr durch die Flufssäure eingeschränkt wird, je höher der (Milch-) Säuregehalt der Würze ist. — Delbrück berichtete nach Untersuchungen von Matthes, Lafar und Hanow über die *Erzielung reiner Gährungen* unter Verwendung von spaltpilzfreien reinen Heferassen und Pilzgiften. In diesem Berichte wird die günstige Wirkung der Fluoride insbesondere auf Maischen bestätigt. — Nach Clufs kann auch *Reinhefe* durch einen geringen Zusatz von Flufssäure gegen Infection geschützt werden. — Clufs, Delbrück, sowie Hesse und Schindke haben mit dem *Schwefelkohlenstoff* (S. 2825) keine günstigen Resultate erzielt. — Delbrück erörterte die Fragen: Wie ist eine geringe *Mehrausbeute an Alkohol im Brennereiverfahren* festzustellen? Findet eine *Nachaufschliefsung von Stärke* während der Gährung statt? — Schlinke hat *Hefe unter Zusatz von Flufssäure* ohne Milchsäure mit gutem Erfolge gezüchtet und verwendet. — E. Brauer beschrieb ein *Hefeverfahren* zur Uebergehung der todten Punkte bei der Kunsthefebereitung. Danach wird das Kühlen des Hefegutes bei 50° begonnen, sowie energisch und schnell über die schädlichen Temperaturen von 30 bis 34° hinweggeführt. Die Anstellung der Hefe erfolgt bei 31,3°. — Delbrück gab Rathschläge über die Verwendung von *Reinhefe* und erörterte in einer anderen Abhandlung die Frage, ob der *Milchsäurepilz ein Hefefeind* ist. In letzterem Falle kam Er zu dem Schlusse, dafs die Frage verneint werden müsse, dafs man aber den Milchsäurepilz nur dann als Freund betrachten könne, wenn man es verstehe, ihn in Schranken zu halten. — Derselbe theilte auch

Berichte aus der Praxis mit über die von der Reinzuchtanstalt gezüchtete *Heferace I.* — Ueber *Hefereinzucht* schrieb ferner A. Bau. — R. Ilges liefs Sich ein Verfahren und einen Apparat zum *Abkühlen und Erwärmen von Butter* patentiren. — A. Baudry beschrieb eine Methode zur schnellen und einfachen *Bestimmung des Stärkemehles in den Kartoffeln*, sowie *in der Handelsstärke.* Das Verfahren gründet sich darauf, dafs Salicylsäure und Benzoësäure beim Erwärmen die Stärke völlig löslich machen, dafs die so gelöste Stärke das polarisirte Licht nach rechts ablenkt, und dafs bei gleicher Dicke der Flüssigkeitsschicht die Menge der gelösten Stärke in bestimmtem Verhältnifs zu dieser Ablenkung steht. Dieses Verfahren wurde von Saare einer kritischen Besprechung unterzogen. — C. J. Lintner hat gefunden, dafs *Isomaltose* [1]) mit Culturhefe vergährbar sei, jedoch weit weniger energisch als Rohrzucker, Invertzucker, Dextrose und Maltose. — O. Löw schrieb über die *chemischen Verhältnisse des Bacterienlebens.* — W. W. Beyrink lieferte Beiträge zur *Ernährungsphysiologie des Kahmpilzes.* Er gab darin eine Eintheilung der Gattung *Saccharomyces* in sechs Unterabtheilungen und folgende Definition für *Gährung*: Erzeugung von Spannkraft unter Abspaltung von Gas, und zwar von mehr Gas, als dem während und vor der Gährung aufgenommenen Sauerstoff entspricht. — Rayman und Kruis veröffentlichten chemisch-biologische Studien, welche die Untersuchung der *Gährungsproducte verschiedener Hefen* in verschiedenen Zeiträumen ihrer Gährthätigkeit zum Gegenstande hatten. — W. W. Beyrink beschrieb ein Verfahren zum *Nachweis der Säureabsonderung bei Mikroben.* Danach werden dem Nährboden Carbonate von Calcium, Magnesium, Baryum, Strontium, Mangan oder Zink zugesetzt, wodurch undurchsichtige Massen entstehen, welche bei Säurebildung durch die darauf wachsenden Mikroben durchsichtig werden. — J. Hradil empfahl zur *Vermehrung der Hefebildung und* zur besseren *Vergährung der Maischen* einen Zusatz von Pflanzenschleim. — Crouzel veröffentlichte Studien über

---

[1]) JB. f. 1891, 2767.

Schwefelwasserstoff bildende Hefe. Diese Hefe functionirt nur in neutralen oder sauren Nährlösungen, in alkoholischen geht sie zu Grunde.

O. Reinke[1]) berichtete über verschiedene *Untersuchungen auf dem Gebiete der Spiritusindustrie. Gersten*, die durch einen Feuerschaden stark empyreumatisch geworden waren, zeigten eine ungünstige Keimfähigkeit; bei den Gährversuchen konnten ungefähr 301 g Alkohol pro Kilogramm Gerste [2]) gewonnen werden, doch war derselbe sauer und kreosotartig. Er untersuchte auch Anderson-Kartoffeln, Bohnen und Mais auf ihre Ausbeuten beim Einmaischen. *Aus Hefenwasser* ohne Kalk- und Schwefelsäurebehandlung *bereiteter Spiritus* besafs einen acetonartigen Geruch und Geschmack; mit Kalk- und Schwefelsäurebehandlung entstand jedoch ein mildes Product. *Futtermittelanalysen von Schlempen* ergaben:

	Wasser Proc.	Asche Proc.	Fett Proc.	Proteïn Proc.	Faser Proc.	Stickstoff-freie Extractivstoffe Proc.
Maisschlempe getrocknete	9,31	—	7,31	23,88	—	—
Maisschlempe gewöhnliche	93,045	0,38	0,719	2,063	0,446	3,389
Maisstärkeschlempe . .	91,36	0,33	0,98	2,16	0,46	4,71
Kartoffelschlempe . . .	93,628	0,885	0,164	1,694	0,496	3,133
" " . . .	89,995	1,507	0,126	2,242	0,688	5,442

B. Görner[3]) berichtete über die *Gährungsregulirung der Spiritusfabrikation unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Antisepticum.* Danach werden auf 1000 Liter Maische 1 bis 2 g Schwefelkohlenstoff entweder beim Kühlen bei 24 bis 32° oder beim Anstellen mit Hefen oder endlich während der Gährung zugesetzt. Auch kann man diesen Zusatz einem schlechten Wasser geben. Nach den in der Zeitschrift für Spiritusindustrie mitgetheilten Versuchen ist der Erfolg dieses Verfahrens in den einzelnen Brennereien je nach den verschiedenen Betrieben ein verschiedener.

[1]) Chem. Centr. 1892a, 350. — [2]) ? Im Originale steht 301 ‰. — [3]) Chem. Centr. 1892, 351.

Im Laboratorium der Brennerei von Kraul und Wilkening in Misburg[1]) wurden Versuche über die *Wirkung von Fluorwasserstoff auf die Gährung von Melassemaischen*[2]) begonnen.

L. Baekeland[3]) beschrieb die Anwendung von *Fluoriden in der Spiritusfabrikation* unter Berücksichtigung der Arbeiten von Effront[4]), Maercker[5]), Soxhlet[6]) und Tappeiner[7]).

E. Laurans[8]) beschrieb die Vortheile des von O. Perrier angegebenen *Apparates zur automatischen und continuirlichen Reinigung des Alkohols* durch einmalige Destillation.

Behrend[9]) hat den *Fuselgehalt und die sonstige Beschaffenheit von* 40 Proben von *Branntweinen des Kleinbetriebes* untersucht. Nicht eine einzige Probe wurde fuselfrei gefunden, und über die Hälfte der Proben enthielt 0,2 bis 0,4 Vol.-Proc. Fuselöl, während nur der sechste Theil derselben weniger als 0,2 Vol.-Proc. davon enthielt. Sämmtliche Branntweine enthielten geringe Mengen Essigsäure, 15 Proben aufserdem Kupfer; auch Aldehyd wurde häufig nachgewiesen (besonders bei Treberbranntwein und Melassespiritus), während die Furfurolreaction sehr unregelmäfsig auftrat.

K. Windisch[10]) hat ein allgemeines Verfahren zur *Untersuchung von Trinkbranntweinen* im Kleinen angegeben und die nach diesem Verfahren bei *Cognac*, *Rum und Arak* gewonnenen Ergebnisse mitgetheilt. Zur Bestimmung der freien, höheren *Fettsäuren* werden 500 ccm Branntwein, falls derselbe gefärbt ist, abdestillirt, bis der Alkohol übergegangen ist. Das saure Destillat wird mit Kali neutralisirt, eingedampft, angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt; das letztere geschieht auch mit dem Rückstande von der Alkoholdestillation. Die Fettsäuren werden danach mit Aether ausgeschüttelt; die Ameisensäure ist in der wässerigen Säurelösung durch eine Differenzmethode, nach Behandeln der Lösung mit Chromsäurelösung, festzustellen. Es folgen

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 112. — [2]) JB. f. 1889, 2798; f. 1890, 2787, 2800 f. — [3]) Chem. News 66, 203, 219. — [4]) JB. f. 1890, 2787. — [5]) Daselbst, S. 2800. — [6]) Daselbst, S. 2801. — [7]) Dieser JB., S. 2824. — [8]) Monit. scientif. [4] 6a, 85. — [9]) Biederm. Centr. 1892, 263. — [10]) Chem. Centr. 1892b, 601; Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 259.

die Bestimmungen der Buttersäure, Essigsäure und der Ester. Letztere finden sich im Alkoholdestillate vor; sie werden verseift, die Seife wird zersetzt und aus der Menge der freien Säuren die Aethylester derselben berechnet. Die Bestimmung des Alkohols und Fuselöles geschieht in dem von Säuren und Ester befreiten Destillat auf pyknometrischem Wege, resp. nach dem Röseschen Verfahren [1]). Das Extract und die Asche wird mit 50 ccm Substanz festgestellt und der Invert- wie Rohrzucker nach Allihn [2]) bestimmt. Die Basen werden aus dem Ammoniakgehalt, welcher sich beim Behandeln des schwefelsauren Branntweinrückstandes (von 1 Liter) mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriger Destillation mit Natronlauge entwickelt, auf colorimetrischem Wege bestimmt. Der Fuselölgehalt des *Cognac* ist schwankend, scheint aber häufiger grofs als gering zu sein. Unter 13 Roh-*Rum*proben erwiesen sich 9 fuselfrei, 2 enthielten 0,031 und 0,026 Proc. Fuselöl. Dagegen scheint im Rum ein *Terpen* in viel gröfserer Menge vorzukommen. Für *Arak* gilt das gleiche, wie für Rum. In einigen Rumproben fand sich auch Methylalkohol.

Derselbe [3]) brachte eine ausführliche Zusammenstellung der Arbeiten, welche über die *Zusammensetzung der Branntweine* ausgeführt worden sind. Zunächst wurden die Methoden der Untersuchung und die Zusammensetzung der Trinkbranntweine besprochen, dann folgten die eigenen Untersuchungen über die *Constitution der Gährungsalkohole.* Das zu den Versuchen verwendete *Kartoffelfuselöl* besafs das specifische Gewicht von 0,8326 bei 15,5° und enthielt in einem Kilogramm: 116,1 g Wasser, 27,6 g Alkohol, 588,8 g Amylalkohol, 58,7 g Normalpropylalkohol, 208,5 g Isobutylalkohol, 0,09 g freie Fettsäuren, 0,7 g Fettsäureester und 0,04 g Furfurol, sowie Basen. In 100 Gew.-Thln. der freien Säuren und Estersäuren waren ungefähr Theile enthalten: 36 Caprinsäure, 12 Pelargonsäure, 32 Caprylsäure, 14 Capronsäure, 0,5 Buttersäure und 3,5 Essigsäure. *Kornfuselöl* vom specifischen Gewichte 0,831 bei 15,5° enthielt in einem Kilogramm:

---

[1]) JB. f. 1884, 1621. — [2]) JB. f. 1883, 1746. — [3]) Chem. Centr. 1892 a, 893.

Wasser	101,5 g	Freie Fettsäuren	1,37 g
Alkohol	40,2 „	Fettsäureester	2,62 „
Normalpropylalkohol	31,7 „	Terpen	0,28 „
Isobutylalkohol	135,3 „	Terpenhydrat	0,41 „
Amylalkohol	685,3 „	Furfurol, Basen	} 0,18 „
Hexylalkohol	1,14 „	Heptylalkohol	

100 Thle. der freien Säuren enthielten (Theile): 44,1 Caprinsäure, 12,9 Pelargonsäure, 26,7 Caprylsäure, 13,2 Capronsäure, 0,4 Buttersäure, 2,7 Essigsäure. 100 Thle. der Fettsäureester enthielten (Theile): 40,7 Caprinsäure, 14,2 Pelargonsäure, 37,8 Caprylsäure, 9,6 Capronsäure, 0,4 Buttersäure und 0,3 Essigsäure. Das Terpen, $C_{10}H_{16}$, besafs den Siedepunkt 167 bis 170°, das specifische Gewicht von 0,8492 bei 15,5° und den Brechungsindex 1,475; das Terpenhydrat ferner den Siedepunkt 206 bis 210°, das specifische Gewicht von 0,9302 bei 15,5° und den Brechungsindex 1,482.

B. Franz [1]) untersuchte *Wacholderbeeren und Wacholderbranntwein*. Die Beeren enthielten (Procente):

Wasser	35,34	Harz im Aetherauszug	8,22
Aetherisches Oel	0,89	Bitterstoff (Juniperin)	0,24
Ameisensäure	1,50	Pectinartige Substanz	1,64
Essigsäure	0,57	Invertzucker	12,62
Aepfelsäure	0,43	Rohfaser	29,43
Wachsähnliches Fett	0,094	Proteïnstoffe	3,47
Harz im alkohol. Auszug	1,33	Asche	2,15

Ganz reife Beeren enthielten 26,5 Proc. Zucker. Der mährische Wacholderbranntwein ergab bei der Untersuchung ein specifisches Gewicht von 0,9430, einen Gehalt an Säure (als Essigsäure gerechnet) von 0,058 Proc., an Abdampfrückstand von 0,0272 Proc., an Asche (mit Spuren von Kupfer) von 0,0169 Proc. neben Aldehyd und Furfurol.

E. Sell [2]) schrieb über *Cognac, Rum und Arac.* Er machte zahlreiche Angaben über die Herstellungsart von Rum und Arac und gab analytische Daten notorisch reiner Rum- und Aracsorten. Der werthvolle Jamaica-Rum verdankt seine Güte der Verwendung reiner Hefe (des Dundas), sowie dem Zusatz von

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 558 (Ausz.); Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 73. — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 128; vgl. JB. f. 1890, 2814.

Rohrsaft; charakteristische Bestandtheile desselben sind: Aldehyd, Furfurol, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Caprinsäure, sowie die Ester dieser Säuren. Bei 14 Proben wurden in 100 ccm gefunden an:

Ameisensäure . . 0,003 bis 0,012 g		Ameisensäureester 0,008 bis 0,023 g
Essigsäure . . . . 0,047 „ 0,105 „		Essigsäureester . 0,179 „ 0,612 „
Buttersäure . . . 0,002 „ 0,011 „		Buttersäureester . 0,005 „ 0,0164 „
Caprinsäure . . . 0,003 „ 0,012 „		Caprinsäureester . 0,006 „ 0,027 „
	Fuselöl . . . . . . 0,045 bis 0,141 Vol.-Proc.	

In den Aracproben fanden sich die freien Säuren sehr annähernd wie im Rum vor, und Fuselöl war nur in Spuren vorhanden. Dagegen enthielten die Aracproben 0,002 bis 0,013 g Ameisensäureester, 0,067 bis 0,276 g Essigsäureester, 0,002 bis 0,009 g Buttersäureester und 0,006 bis 0,013 g Caprinsäureester in 100 ccm.

Niederstadt[1]) schrieb einen Aufsatz über *Cognac*[2]), in welchem Er die Analysen von 38 Cognacproben mittheilte.

A. Muntz[3]) hat Untersuchungen ausgeführt über die Menge der *durch die Weinstöcke* eines Weingartens *dem Boden entzogenen Mengen von Nährstoffen* und hat daraus die Quantitäten der dem Boden wieder zuzuführenden Düngemittel berechnet.

E. W. Hilgard[4]) berichtete über *Weinrebenzucht* während der Jahre 1887 bis 1889 in den Versuchsstationen der Universität California und L. Paparelli[5]) über die *Cultur von rothen Weintrauben* verschiedenster Herkunft, über *Weinbereitung und Conservirung* (Pasteurisiren, Sterilisiren durch Filtration, Conserviren mittelst Elektricität oder Ozon). Auf diese umfassenden Arbeiten kann nur verwiesen werden.

A. Muntz[6]) hat Untersuchungen über den Einfluſs des absichtlichen *Entblätterns des Weinstockes vor der Reife der Trauben* auf die Zusammensetzung des erzielten *Mostes* beziehungsweise Weines ausgeführt und hat gefunden, daſs der Vorgang des Entblätterns ein sehr ungünstiges Resultat liefert, indem der Zucker-

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 161. — [2]) Vgl. Sell, JB. f. 1890, 2814, und voranstehenden Auszug. — [3]) Compt. rend. **114**, 1501. — [4]) Report of the University of California 1892. — [5]) Daselbst. — [6]) Compt. rend **114**, 434.

gehalt der Trauben sich nicht gesteigert und der Säuregehalt zugenommen hatte. Dementsprechend ist auch der daraus erzielte Wein wenig gefärbt und von sehr geringer Qualität. Auch die durch die Sonne während des Tages bedingte hohe Erwärmung der Trauben ist insofern von schädlicher Wirkung, als hierdurch bei gleich bleibendem Zuckergehalte die Menge der Säure zunimmt.

T. Chiaromonte[1]) hat zahlreiche *Weintrauben der Provinzen Foggia, Bari und Lecce* untersucht.

W. Seifert[2]) berichtete über den *Harz- und Wachsgehalt der Traubenbeeren von amerikanischen Reben.* Durch Behandeln der unverletzten Beeren mit Chloroform gelang es Ihm, eine wachsähnliche Masse zu gewinnen, welche aus zwei harzartigen Körpern A und B, sowie einer wachsartigen Substanz C bestand. Substanz A (die Hauptmenge ausmachend) besteht aus feinen, seideglänzenden Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 250 bis 255° und verbrennt, ohne Rückstand zu hinterlassen, mit rufsender Flamme. Diese Substanz löst sich leicht in Alkohol; eine solche Lösung wird durch Eisenchlorid nicht grün und durch essigsaures Blei nicht roth gefärbt. Die Substanz B bildet ein in kaltem Alkohol nicht lösliches, in Aether schwer und in Aether-Alkohol leicht lösliches, gelblich braunes Pulver vom Schmelzpunkte 244°. Die Substanz C ist von brauner Farbe, in dünner Schicht durchscheinend, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether-Alkohol, löslich in Chloroform wie Schwefelkohlenstoff und hat den Schmelzpunkt 72°.

E. Mach und K. Portele[3]) haben den *Stickstoffgehalt* zahlreicher Proben *von Traubenmosten* aus dem Anstaltsgute in S. Michele bestimmt. Derselbe schwankte bei weifsen Sorten von 0,155 bis 1,101 g (Traminer), bei blauen ferner (für Rothweine) von 0,270 bis 0,644 g und bei amerikanischen endlich von 0,404 bis 1,068 g im Liter. Sie theilten anhangsweise auch eine getrennte Untersuchung des Mostes aus dem Fruchtfleisch der Hülsen und Butzen von drei amerikanischen Rebsorten mit.

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 449. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 417. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 41, 264.

P. Kulisch[1]) schrieb über die *Gewinnung concentrirter Moste aus gefrorenen Trauben.* Die von Ihm untersuchten Moste zeigten 89 bis 138 Grad Oechsle; ihr Zuckergehalt betrug 19,7 bis 31,8 g in 100 ccm. Die Qualität der daraus erzeugten Weine war eine hervorragende; keiner der Weine zeigte Frostgeschmack, der Alkoholgehalt und der Säuregehalt waren hoch, das Bouquet aller Weine zudem ganz hervorragend.

E. List[2]) schrieb einen Bericht über die *Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des Weines und der Nahrungsmittel (Wein, Essig, Honig, Fruchtsäfte, Mehl und Brot, Wasser, Fleisch, Conserven und Gewürze)*, welcher nur Bekanntes enthielt.

P. Kulisch[3]) besprach die *Beurtheilung der Weine auf Grund der chemischen Analyse.*

H. Quantin[4]) hat zum *Entgypsen des Weines* die Verwendung von weinsaurem, essigsaurem oder phosphorsaurem Baryum vorgeschlagen und gab die analytischen Methoden an, um aus der Zusammensetzung des Weines oder dessen Bodenhefe die Natur des zugesetzten Baryumsalzes zu erkennen. — Berthelot[5]) machte hierzu die Bemerkung, dafs das Verfahren des Entgypsen der Weine mittelst der Baryumverbindungen nicht nur eine einfache Fälschung eines Genufsmittels, sondern auch ein wahrhaftiges toxisches Verfahren sei.

Berthelot, Gautier und Duclaux[6]) haben ein Gutachten an die französische Akademie über das sogenannte *Entgypsen der Weine* vermittelst Strontiumtartrat abgegeben, in welcher Sie Sich entschieden gegen den Gebrauch von Strontiumsalzen zum genannten Zwecke aussprachen.

A. Gassend[7]) besprach das *Entgypsen des Weines*; Er erklärte sich entschieden für die Verwendung von Strontiumtartrat mit dem halben Gewichte desselben an Weinsäure zur Entfernung des schädlichen Kaliumsulfates aus dem Weine. Ein solcher mit 2,07 g Kaliumsulfat und 2,94 g Säure ergab nach dem Entgypsen

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 602. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1450. — [3]) Biederm. Centr. 1892, 200. — [4]) Compt. rend. 114, 369. — [5]) Daselbst. S. 371. — [6]) Daselbst. S. 152. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 461

mit Strontiumtartrat 0,5 g Kaliumsulfat und 3,18 g Säure; wurde noch etwas Weinsäure hinzugesetzt, so betrug der Gehalt an Sulfat 0,63 g und der Säuregehalt 2,94 g pro Liter. Beim Entgypsen sind folgende Punkte zu beachten: 1. Bestimmung des Kaliumsulfates im Weine; 2. Bestimmung derjenigen Menge Sulfat, welche durch ein zu verwendendes Strontiumtartrat gefällt wird; 3. es ist sorgfältig jeder Ueberschufs an Strontiumtartrat zu vermeiden; 4. Zusatz von Weinsäure; 5. Umschütteln oder längeres Stehenlassen; 6. Prüfung von 10 ccm Wein auf Strontium.

C. Schmitt[1]) veröffentlichte unter dem Titel „*Die Weine des herzoglichen nassauischen Cabinetskellers*“ eine wissenschaftliche Studie über Weine. Daraus ist hervorzuheben, dafs alle jene Weine Aethylaldehyd enthielten, welche sich mit schwefliger Säure zu einer unschädlichen, angenehm riechenden Verbindung der *aldehydschwefligen Säure* verbanden. Aufserdem fand Er in jedem Weine eine „geschmackcorrigirende Substanz“, welche in geringer Menge schon im Stande war, den schlechten Geschmack der neutralen Ester aufzuheben.

P. Kulisch[2]) theilte zahlreiche *Analysen deutscher Naturweine* mit.

Derselbe[3]) theilte folgende *Analysen italienischer Weine* mit:

	Specifisches Gewicht	Alkohol, Gewichtsprocente	Säure	Flüchtige Säure	Extract	Asche	Schwefelsäure	Gerb- und Farbstoffe	Zucker
Val Vineviole . . .	0,9942	10,41	0,80	0,092	2,686	0.252	0,135	—	0,38
Cervo Casteldaccia .	0,9951	11,03	0,76	0,073	3,197	0,336	0,136	0,061	0,58
Val Tollicella . . .	0,9932	10,19	0,62	0,134	2,414	0,205	0,043	0,181	0.43
Barollo	0,9947	9,43	0,81	0,162	2,441	0,210	0,034	0,199	0,15
Chianti	0,9960	8,35	0,70	0,144	2,361	0,234	0,016	0,325	0,48
Sangiovese di Santermete	0,9946	11,45	0,63	0,072	3,222	0,256	0,014	0,343	0,48
Bordeaux	0,9971	7,76	0,70	0,075	2,464	0,265	0,030	0,168	Spur
Vino di Taglia . .	0,9956	10,86	0,65	0,100	3,124	0,271	0,043	0,345	0,33
Salento (rosso) . .	0,9957	9,76	0,81	0,055	3,862	0,277	0,028	0,276	0.47
Aleatico	1,0099	11,55	0,69	0,177	7,338	0,252	0,025	0,214	4,24
Monica	1,0379	15,00	0,40	0,114	16,447	0,292	0,014	0,063	10,62

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 411. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 238. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 603.

W. Cronheim[1]) analysirte einen *Algierwein* (extra Mustapha). Die erhaltenen Resultate waren folgende: Specifisches Gewicht 0,9956, Polarisation —0,1. In 100 ccm Wein waren enthalten:

Alkohol	8,87 g	Mineralstoffe	0,29 g
Extract	2,47 „	Schwefelsäure (SO_3)	0,042 „
Glycerin	0,89 „	entspricht neutralem, schwefelsaurem Kali	0,0913 „
Freie Säure	0,61 „	Kali (K_2O)	0,126 „
Zucker	0,15 „	Phosphorsäure (P_2O_5)	0,014 „
Gerbstoff	0,20 „		

Fréchou[2]) hat die *Weine von mit Kupferlösungen behandelten Reben* auf ihren Kupfergehalt untersucht. Nicht nur die Peronospora, sondern auch die aus Amerika stammende „Blackrot"-Krankheit der Trauben wird mit Kupferlösungen bekämpft. Die untersuchten Weine enthielten 0,01 bis 0,1 mg Kupfer (pro Liter?).

E. Mach und K. Portele[3]) haben quantitative Versuche über die *Abnahme des Farbstoffgehaltes beim Lagern der Weine* ausgeführt, sowie gefunden, dafs die Farbenintensität innerhalb weniger Jahre rapid abnimmt.

D. Vitali[4]) hat die *Einwirkung von Chinin auf den Weinfarbstoff* untersucht. Er fand, dafs dieses wie auch Chinidin im Naturwein eine entschieden blaue Färbung hervorrufen; beim Verdünnen des Weines mit Wasser und Filtriren erscheint das Filtrat schwach blau. Er beschrieb die Farbenerscheinungen, welche Chinin bei Farbstoffen, die zur Weinfärbung benutzt werden, hervorruft und stellte weitere Mittheilungen über die Empfindlichkeitsgrenzen u. s. w. in Aussicht.

E. Comboni[5]) begann Studien über die *Function des Tannins im Weine in Beziehung zu dem Weinfarbstoff.* Es gelang Ihm, durch Extraction von Weintrauben und Wein, mit verschiedenen Lösungsmitteln, ein violettes, glycosidartiges, lös-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 459, 492. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 109. — [3]) Landw. Vers.-Stat. **41**, 279. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 351. — [5]) Staz. sperim. agrar. ital. **23**, 407 (Ausz.).

liches Pigment, ein rubinrothes gleiches, zwei gelbe Pigmente (von denen das eine krystallisirt), ein grünes ferner und endlich eine amorphe, durch Eisensalze schmutziggrün fällbare Gerbstoffsubstanz zu isoliren. Es gelang Ihm ferner, aus einem Extractionsrückstande eine geringe Menge einer sich in rothen Flocken abscheidenden *Säure* ($C_{21}H_{20}O_{10}$) zu gewinnen.

T. Kosutany[1]) hat eingehende Untersuchungen über den *Einflufs der verschiedenen Weinhefen auf den Charakter des Weines* ausgeführt und festgestellt, dafs die Hefen einen entschiedenen und sogar bedeutenden Einflufs auf die Qualität und den Charakter des Weines auszuüben vermögen. Der Wein ist nicht nur ein Product der Rebe, sondern gleichfalls ein solches der Gährung. Bei der Veredelung der Weine mufs man 1. die Entwickelung der eigenen Hefe verhindern, was a) durch Pasteurisiren oder b) mittelst Verdrängung der eigenen Hefe durch andere, in kräftiger Entwickelung befindliche, edle Hefe bewerkstelligt werden kann; 2. mufs der Most mit Edelhefe eingeimpft werden.

G. Jacquemin[2]) beschrieb in einem Aufsatze über *reine Weinhefe und die Veredelung der Weine* das in dem von Ihm gegründeten Institut „La Claire“ in der Nähe von Morteau benutzte Verfahren zur Herstellung reiner Weinhefen.

E. W. Hilgard[3]) berichtete über Versuche mit *Vergährungsmethoden (Wein)* in den Jahren 1886 und 1887. Diese umfangreiche Abhandlung gestattet keinen kurzen Auszug.

E. Donath[4]) hat *aus Wein und Bier* nach der von Ihm bei der Hefe angewendeten Methode[5]) *Invertin* abgeschieden und ist nun der Ansicht, dafs das letztere constant in allen gegohrenen Flüssigkeiten enthalten sei.

J. Leuchtmann[6]) schrieb über *„Die Medicinalweinfrage vom wissenschaftlich-praktischen Standpunkte und die Stellungnahme der deutschen Reichsregierung“*.

W. Seifert[7]) hat einige *Weinessenzen des Handels* unter-

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 40, 217. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 233. — [3]) Report of the University of California 1888. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 459. — [5]) JB. f. 1875, 897. — [6]) Wien, C. Gerold's Sohn, 1892. — [7]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 5.

sucht. „Weinextract", auch „Weinsurrogat aus Trauben bereitet" besafs das specifische Gewicht 0,99101 und enthielt in Gewichtsprocenten: 6,33 Alkohol, 0,45 Extract, 0,28 freie Säure (auf Weinsäure berechnet), 0,04 Weinstein, 0,03 Glycerin, 0,022 Asche, 0,005 Phosphorsäure und Zucker in unbedeutender Menge. „Weinbouquet-Extract" vom specifischen Gewichte 1,2129 enthielt in Gewichtsprocenten: 4,58 Alkohol, 47,82 Extract, 18,47 freie Säure (als Weinsäure berechnet), 13,85 freie Weinsäure, 0,49 flüchtige Säuren (theils frei, theils als zusammengesetzte Aether), 16,29 Glycerin, 0,237 Asche und Zucker in unbedeutender Menge. „Weinessenz" vom specifischen Gewichte 1,2090 enthielt in Gewichtsprocenten: 18,35 freie Säure (als Weinsäure berechnet), 17,30 freie Weinsäure, 0,11 Essigsäure, 30,20 Glycerin, 0,130 Asche neben Oenanthäther und Karamel.

Im Auftrage der Commission zur Bearbeitung einer *Weinstatistik für Deutschland* hat Barth [1]) einen umfassenden Bericht erstattet, in welchem Er die Ergebnisse der Einzelnuntersuchungen deutscher Weine [2]) in zusammenfassender Weise behandelte.

In der Jahresversammlung der Commission für Bearbeitung einer *Weinstatistik für Deutschland* am 4. Juni 1892 zu Mainz [3]) wurden *Weinuntersuchungen* aus folgenden Weinbaubezirken vorgelegt: Rheinhessen (von Mayrhofer), Bergstrafse (von H. Weller), Rheingau inclusive Maingau, Mosel- und Saargebiet (von R. Fresenius, E. Borgmann und W. Fresenius), Rheinpfalz (von Halenke und Möslinger), Württemberg (von G. Abel), Unterfranken (von Medicus, Omeis und Full), Elsafs-Lothringen (von Barth).

T. Senff [4]) besprach die *Temperaturen und Wassergehalte des Malzes beim Trocken- und Darrprocesse* auf Grund von Angaben aus der Praxis.

J. Sleemann [5]) schilderte die Schwierigkeiten und Unvollkommenheiten des jetzigen Verfahrens in der Malzfabrikation

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 129. — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2802; f. 1889, 2559; f. 1890, 2812; f. 1891, 2757. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 607; vgl. auch JB. f. 1888, 2802; f. 1889, 2559; f. 1890, 2812; f. 1891, 2757. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 237. — [5]) Daselbst 1892a, 353.

und besprach dann die wünschenswerthen Verbesserungen, insbesondere die *pneumatische Mälzerei.*

É. Prior [1]) gab ein neues *Verfahren zur Karamelisirung von durchfeuchtetem Malz* an. Nach Seiner Ansicht handelt es sich bei der Erzeugung von Karamelmalz nicht um eine Art Dämpfung. Die Bildung des Karamels erfolgt aus der löslichen Stärke, den Dextrinen und Zuckerarten durch eine nicht viel über dem Siedepunkte des Wassers liegende Temperatur in Gegenwart von viel Wasser. Es zeigte sich, daſs ein vollkommenes Product zu erreichen war, wenn die Karamelisirung des feuchten Malzes mit gespannten Wasserdämpfen (1 bis $1^1/_2$ Atmosphären) in einem geschlossenen Apparate geschah.

Derselbe [2]) hat eingehende Untersuchungen über den *Einfluſs der verschiedenen Temperaturen auf die Beschaffenheit des Malzes und* die Zusammensetzung der daraus erhaltenen *Würzen* ausgeführt. Danach dürfte die Umwandlung bei verschiedenen Maischtemperaturen die gleiche sein, nur ist hierbei in Betracht zu ziehen, daſs je höher die Temperatur ist, desto mehr Diastase verbraucht wird, so daſs also voraussichtlich die Menge der gebildeten Isomaltose [3]) bei verschiedenen Temperaturen sich gleich bleiben und nur das Verhältniſs zwischen Maltose und Dextrin geändert werden wird, in dem Maſse, als Diastase vorhanden ist und während der Verzuckerung unwirksam wird.

C. J. Lintner [4]) schrieb eine Abhandlung über die *Isomaltose und deren Bedeutung für die Bierbrauerei* [5]). Danach entsteht die Isomaltose bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke. Sie ist in Alkohol verhältniſsmäſsig leicht löslich und hält, daraus gefällt, hartnäckig Alkohol zurück. Das Trocknen gröſserer Mengen derselben hat mit groſser Vorsicht zu geschehen. Schon bei 65° sintert sie etwas zusammen, wobei sich ein Stich ins Gelbliche und ein schwaches, jedoch deutlich wahrnehmbares Röstaroma entwickelt. Bei 85° tritt starke Sinterung und

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 142. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 312 (Ausz.); Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 77. — [3]) JB. f. 1891, 2767. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 285. — [5]) Vgl. JB. f. 1891, 2767.

Bräunung ein, bei 120° beginnt die erweichte Masse sich aufzublähen, wird aber beim Erkalten wieder spröde und zerreiblich. Bei 200° entsteht unter starker Zersetzung eine klare Schmelze. Die Isomaltose besitzt einen intensiv süfsen Geschmack, ihr Drehungsvermögen ist 139, das Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung beträgt etwa 84 Proc. von dem der Maltose. Diastase führt Isomaltose leicht in Maltose über. Die Isomaltose ist die Hauptquelle des Röstaromas im Malze und übt auch Einflufs aus auf die Farbe der Würze. Der Gehalt des Bierextractes an diesem Körper beträgt etwa 25 bis 30 Proc. Die *Amyloïne* von Brown und Morris[1]) sind möglicher Weise Gemenge von Isomaltose und Dextrin. — Derselbe[2]) besprach einige die Beschaffenheit des Bieres beeinflussende Vorgänge bei der Malzbereitung und beim Maischen, wobei Er Sich im Wesentlichen auf Seine bei der Isomaltose gemachten Erfahrungen stützte.

A. Schifferer[3]) hat bei Studien über den *Verlauf des Maischprocesses* die Bedingungen der Isomaltosebildung und den Verlauf des diastatischen Processes zu erforschen gesucht. Sämmtliche Maischversuche ergaben die bekannte Thatsache, dafs die Zuckerproduction (ermittelt aus der Reduction), sobald sie eine gewisse Grenze (66 bis 68 Proc.) erreicht hat, nicht merklich mehr gesteigert wird. Reductionsgrenzen von 80 bis 81 Proc., wie sie Brown und Morris[4]) fanden, konnte Er nicht ein einziges Mal bestätigt finden. Auch das specifische Drehungsvermögen der Maischproducte nähert sich einer bestimmten Grenze (151 bis 154°), trotzdem das Reductionsvermögen noch ansteigt. Hieraus läfst sich schliefsen, dafs eine Umwandlung eines Maischproductes in ein anderes von gleicher Drehung, aber höherem Reductionsvermögen stattfindet *(Isomaltose* in *Maltose)*. Es ergab sich ferner, dafs einem bestimmten Reductions- und Drehungsvermögen ein bestimmtes Verhältnifs von Maltose zu Isomaltose nicht entspricht. Letztere läfst sich nur bei sehr langer Einwirkung von einer grofsen Diastasemenge vollständig

---

[1]) JB. f. 1886, 1782. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 339. — [3]) Daselbst, S. 1011. — [4]) JB. f. 1885, 1757 f.

in Maltose überführen; daneben bildet sich etwas Dextrose, wahrscheinlich als Product einer durch ein anderes Ferment bedingten secundären Reaction.

Windisch [1]) besprach in einem Artikel über *„die Zusammensetzung der Bierwürze in ihrer Bedeutung für die Praxis“* die Art und Weise, wie man dazu gekommen ist, das Vorhandensein verschiedener Kohlenhydrate in der Bierwürze anzunehmen. Einem glücklichen Zufalle ist es zu verdanken, dafs Er die Hefe *„Saaz“* (nach ihrem Ursprungsort benannt) auffand, welche nur die *Maltose* zu vergähren im Stande ist. Eine zweite Race, die Hefe *„Frohberg“*, zeichnet sich durch einen hohen Vergährungsgrad aus und vergährt sowohl die Maltose, als auch die vergährbaren *Maltodextrine*. Da der Vergährungsgrad beider Heferacen ein constanter ist, läfst sich vermittelst derselben die Menge an Maltodextrinen einer Würze in einfacher Weise bestimmen. Für die Praxis ergiebt sich hieraus, dafs zur Hauptgährung die Hefe „Saaz“, zur Nachgährung die Hefe „Frohberg“ zu verwenden sei. Es könnte dann auch die Hauptgährung in kürzerer Zeit, sowie bei höherer Temperatur bewerkstelligt werden und könnte die Kühlung der Würze entfallen.

L. Weibel [2]) schrieb unter dem Titel *„Einiges über die Zusammensetzung des Würzeextractes“* eine eingehende Kritik der Publicationen von Elion [3]). Er konnte Sich ferner durch einen neuen Versuch überzeugen, dafs im Anfange der Gährung ein Zucker vergährt, der ein sehr hohes Reductionsvermögen und ein geringes Drehungsvermögen besitzt, sowie dafs diese beiden Eigenschaften der in verschiedenen Gährstadien verschwundenen Extractmengen erheblichen Schwankungen unterworfen sind. Die Extractzunahme durch Hydratation bei der Gährung beträgt 5 bis 6 Proc. des Würzeextractes. Der Reihe nach vergähren zuerst die *Glucosen*, dann die *Maltose*, hierauf ein Zucker, der ein auffallend niedriges Reductions- und Drehungsvermögen hat, endlich allmählich die *Isomaltose*.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 612. — [2]) Daselbst 1892b, 815. — [3]) JB. f. 1890, 2820; f. 1891, 2580.

E. R. Moritz[1]) berichtete über die Umstände, welche den *Typus und den Gehalt an Maltodextrinen (Amyloïnen)*[2]) *in Malzwürzen* bestimmen. Danach tritt in letzteren dann eine Schaumgähreung ein, wenn sie sehr niedrige Maltodextrintypen enthalten. Diese Typen sind unter den Verhältnissen einer sehr kräftigen Gährung auch vergährbar und liefern rasch Maltose. Besonders lebhaft erfolgt diese Umwandlung im Sommer.

A. Bau[3]) hat über die *Wirkung des Invertins auf Bierwürzen* Versuche angestellt, um zu erfahren, ob das Invertin oder ein vielleicht neben demselben in der Hefe vorkommendes Ferment etwa zugleich auf Stärke oder deren Umwandlungsproducte einwirkt. Nach den erzielten Resultaten mufs man die Möglichkeit zugeben, dafs eine derartige Einwirkung stattfindet; ein sicherer Beweis hierfür ist jedoch noch nicht erbracht.

R. Wahl und M. Henius[4]) haben 542 *Biere*, *Jungbiere*, 124 *Würzen* und 432 *Malzproben untersucht*. Die letzteren zeigten einen durchschnittlichen Gehalt von 7,39 Proc. Wasser (Minimum 3,10 Proc., Maximum 12,70 Proc.) und 66,34 Proc. Extract (Minimum 56,60 Proc., Maximum 71,70 Proc.).

C. Amthor[5]) hat Seine Studien über *Würze und Biere*[6]) fortgesetzt, sowie nunmehr den Verlauf der Gährung mit dem Polarimeter verfolgt. Er fand, dafs die Drehung des vergohrenen Zuckers mit der fortschreitenden Gährung steigt. Der gegen Ende derselben vergohrene Antheil hatte ungefähr das doppelte Rotationsvermögen, wie der während der lebhaften Hauptgährung vergohrene. Es ist dieses ein weiterer Beweis dafür, dafs ein beträchtlicher Theil des Würzezuckers keine Maltose ist. Aus weiteren Versuchen ging hervor, dafs der Rohrzuckergehalt der Würze bis ungefähr $7^1/_2$ Proc. des Gesammtzuckers ausmacht. Die Menge der Nichtmaltose betrug ungefähr 33 Proc. des Gesammtzuckers. Invertinlösung oder Hefenauszug bewirken auch bei Jungbieren und älteren Bieren eine geringe Zunahme der Reductionskraft

[1]) Chem. Centr. 1892a, 352. — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 1782. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 686. — [4]) Daselbst, S. 685. — [5]) Daselbst, S. 610; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 318; Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 167 (Ausz.). — [6]) JB. f. 1891, 2768.

und eine geringe Abnahme des Drehungsvermögens. Diese Erscheinungen können durch die Anwesenheit von Maltodextrin oder Isomaltose bedingt sein. — Ein Versuch sprach gegen die Annahme von Brown und Morris [1]), dafs die *Maltodextrine* einheitliche Körper seien [2]).

H. Strafsmann und M. Levy [3]) haben den *Einflufs der Concentration des Alkohols auf die Menge der aus den Hopfen extrahirbaren Bestandtheile* untersucht, sowie im Allgemeinen gefunden, dafs die Menge der extrahirten Bestandtheile mit der Concentration des zum Extrahiren verwendeten Alkohols abnimmt. Da nun die wichtigsten Bestandtheile des Hopfens im Alkohol löslich sind, so empfahlen Sie, zur Werthbestimmung des Hopfens die Extraction mit starkem oder absolutem Alkohol vorzunehmen.

C. F. Hyde [4]) hat den *Einflufs des Hopfenkochens auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Malzwürze* studirt, wobei Er fand, dafs die Hopfengerbsäure beim Kochen der Würze mit Hopfen keine erhöhte Eiweifsausscheidung bewirkt. — Windisch [5]) schrieb hierzu einige Bemerkungen.

M. Hayduck [6]) berichtete über den *Einflufs der Hopfenharze* (*α*-, *β*- und *γ-Harz*) *auf die Biergährung* [7]). Danach ist die conservirende Wirkung des Hopfens dem *α*- und *β*-Harz, nicht aber dem *γ*-Harz zuzuschreiben. Das Weichharz (*α*- und *β*-Harz) verhindert Spaltpilzgährungen und bedingt den bitteren Geschmack des Bieres, während das *γ*-Harz geschmacklos ist. Die bitteren Harze bewirken eine nicht unbedeutende Verzögerung der Gährung, ohne für dieselbe sonst schädlich zu sein. Das charakteristische Kräusen der Versuchsflüssigkeit ist eine Folge der Anwendung der bitteren Harze. Das *α*-Harz ist viel bitterer und ist auch viel weniger löslich als das *β*-Harz; auch bewirkt das erstere ein stärkeres Kräusen der gährenden Flüssigkeit als letzteres; jedoch bleibt das Kräusen überhaupt aus, wenn man die klar filtrirte Harzlösung verwendet, welche Lösung also frei ist von fein vertheilten Harztheilchen.

---

[1]) JB. f. 1886, 1782. — [2]) Vgl. Lintner, diesen JB., S. 2841 f. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1123. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 612. — [5]) Daselbst. — [6]) Daselbst 1892b, 236. — [7]) JB. f. 1889, 2793.

C. J. Lintner[1]) hat zur *Bestimmung der Farbentiefe der Biere und der Malzauszüge* ein *Colorimeter* angegeben, in welchem die Biere mit Lösungen von Eisenalaun, die entweder mit Schwefelsäure oder mit Essigsäure versetzt sind, verglichen werden.

F. W. Dafert[2]) theilte *Analysen brasilianischer Biere* mit.

O. Kleinke[3]) beschrieb das *Pasteurisiren von Bier* in den tropischen und subtropischen Ländern und empfahl dabei folgende Punkte zu beachten: 1. Bier, das pasteurisirt werden soll, darf nur mäſsig moussiren; 2. die ordnungsmäſsig gefüllten Flaschen sollen so in die Apparate gestellt oder gelegt werden, daſs sie sich weder pressen, noch fortlaufend berühren; 3. das Erwärmen soll schnell vor sich gehen. Da die Kohlensäure wegen des von ihr ausgeübten Druckes an dem Zerbrechen der Flaschen hauptsächlichst betheiligt ist, so muſs es wünschenswerth sein, denselben herabsetzen zu dürfen.

G. Düll[4]) hat eingehende Versuche über die *Bestandtheile des Bierextractes* ausgeführt. 10 Liter Münchener Bier wurden im Vacuum zur Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand einer fractionirten Fällung mit 80-, 85-, 90- und 95 procentigem Alkohol unterworfen und die einzelnen Fractionen näher untersucht. Die Fraction I enthielt Eiweiſskörper, Asche, die gesammte Gummimenge, alles Jod rothfärbendes *Dextrin* und den gröſseren Theil des nicht färbenden Dextrins. Die Fraction II bestand aus mit Jod nicht färbendem Dextrin, *Isomaltose*[5]), Monokaliumphosphat und einem unbekannten, mittelst Quecksilbernitrat nachgewiesenen Körper nebst Anderem. Die Fraction III enthielt Isomaltose, Spuren von *Dextrose*, *Maltose* und den Rest des Dextrins. In der Fraction IV waren enthalten: Isomaltose neben etwas Maltose, sowie kleineren Mengen von Dextrose beziehungsweise Lävulose, Cholin und Anderes. Die Fraction V (der in 95 procentigem Alkohol gelöst gebliebene Antheil) enthielt Dextrose als Haupt-

---

1) Chem. Centr. 1892b, 236; Zeitschr. angew. Chem. 1892, 469 (Ausz.). — 2) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de São Paulo (Brazil) 1892, 177. — 3) Chem. Centr. 1892b, 605. — 4) Chemikerzeit. 1892, 1178. — 5) JB. f. 1891, 2767.

menge, daneben *Lävulose* und Maltose, Spuren von Isomaltose, die Hauptmasse des Cholins, die gesammten Hopfenbitterstoffe und Anderes. Im Gesammtextracte des Bieres waren enthalten: Etwa 45 bis 50 Proc. (vom Extracte) Dextrin, etwa 25 Proc. Isomaltose, etwa 6 Proc. Maltose und etwa 4 bis 5 Proc. Dextrose und Lävulose.

J. Kjeldahl[1]) hat *Cholin im Biere und in der Würze* nachgewiesen. Setzt man zum Biere einen grofsen Ueberschufs von Jod-Jodkaliumlösung, so scheiden sich nach kurzem Stehen die schönen kantharidenglänzenden Krystallnadeln des Cholin-Perjodides aus. Die Bierwürze enthält aufser freiem Cholin noch etwa die gleiche Menge dieser Base in einer Verbindung, die durch Kalkhydrat in der Kälte zerlegt wird (vielleicht Lecithin oder eine Glycerinphosphorsäure-Verbindung). In 100000 Thln. Extract sind in gehopfter Würze 89 bis 98 Thle., in ungehopfter Würze 88 bis 98 Thle. Cholin gefunden worden. R. Koefoed setzte zu vorstehender Arbeit hinzu, dafs das krystallinische Jodid des Cholins ein *Enneajodid*, $RJ.J_8$, das sich gewöhnlich bildende theerartige Jodid dagegen wahrscheinlich ein *Pentajodid*, $RJ.J_4$, *des Oxäthyltrimethylammoniums* sei.

E. C. Hansen[2]) hat neuerdings eingehende Untersuchungen über die *durch alkoholische Fermente hervorgerufenen Krankheiten der Biere*[3]) publicirt. Danach haben sich die Theorien der Degeneration und Transformation der Hefen als ganz unhaltbar erwiesen. Die Hefetrübung wird hervorgerufen durch *Saccharomyces ellipsoideus II* und *Saccharomyces Pastorianus III.* Jede der drei in dem kranken Biere enthaltenen Hefespecies, genannt *Sacchar. cerevisiae*, giebt ein constantes Product, wenn dieselbe allein gegenwärtig ist in der gährenden Flüssigkeit; die Krankheit tritt sofort auf, sobald sich eine der anderen Species hinzugesellt. Die beiden die Hefetrübung erzeugenden Saccharomycesarten rufen die Krankheit nicht hervor, wenn sie dem Biere am Ende der Hauptgährung hinzugefügt werden. Immer ist jedoch eine starke Infection nothwendig, um damit einen Effect hervorzubringen.

---

[1]) Biederm. Centr. 1892, 46. — [2]) Meddelelser Carlsberg Laborat. 3, 126. — [3]) Vgl. JB. f. 1889, 2771, 2794; f. 1890, 2817.

Der *Saccharomyces exiguus* ruft unter keinen Umständen eine Krankheit beim Unterhefen-Lagerbiere hervor. Tritt der *Sacchar. Pastorianus I* am Beginn der Gährung hinzu, so ruft er den schlechten, bitteren Geschmack des Bieres hervor. Immer spielt bei den Bierkrankheiten die Qualität des Bieres und die Dauer des Verweilens in den Lagerfässern eine wichtige Rolle. Die Gefahr der Infection besteht hauptsächlich zu Beginn der Gährung. Auch die wilden Hefen können Hefetrübung beim Biere erzeugen. Die saftigen und süfsen Gartenfrüchte sind die Normalherde der Fortpflanzung der kleinen Hefearten und die Erde ist ihre Normal-Ueberwinterungsstätte. Alle Jahre kann also der Staub der Luft Zellen der wirklichen Saccharomyceten und der krankheitserregenden Hefen enthalten. Die Monate August und September sind deshalb, rücksichtlich der Infection der Biere mit falschen Hefen, die gefährlichsten. Eine andere Quelle der Infection ist in dem Absatz der Fässer zu suchen. Das Hauptergebnifs dieser Arbeit ist, dafs sich unter den mit dem alten Namen Mycoderma cerevisiae verstandenen Species mindestens eine befindet, welche unfähig ist, der Fabrikation von Bier zu schaden.

A. Bau[1]) besprach die *Hefereinzucht im Dienste der Spiritusindustrie.*

J. E. Brauer[2]) gab folgendes *Hefeverfahren zur Uebergehung der todten Punkte bei der Kunsthefenbereitung* an: Pro Hectoliter Hefenfafsraum werden 4 Eimer süfse Maische, 2,5 kg Grünmalz, 5 Liter saures Hefengut oder Hefe, sowie 1 Eimer Schlempe aus dem Brennapparat einfach durchgerührt und $^1/_{16}$ bis $^1/_8$ Liter doppeltschwefligsaurer Kalk pro Hectoliter Hefenmaische gleich beim Einmaischen hinzugesetzt. Dieses Gemisch, welches eine Temperatur von 45 bis 48° R. hat, bleibt 4 bis 6 Stunden lang zugedeckt stehen. Darauf wird die Hefenmaische auf 60° R. angedämpft und bleibt bis zum Beginne des Kühlens derart stehen, ohne vorher auf niedere Temperatur abgekühlt zu werden. Bis zum Einsetzen der mechanischen Kühler ist die

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 574. — [2]) Daselbst, S. 351.

Temperatur auf 40 bis 43° R. gesunken; es werden, da die Hefengefäfse ganz voll bemaischt werden, mit dem warmem Hefengute die Muttereimer befüllt, um Raum zu bekommen. Hierauf wird die Hefenmaische innerhalb 10 Minuten auf 25° R. abgekühlt, bei welcher Temperatur sofort durch Entnehmen eines Theiles der reifen Hefe angestellt wird. Dann wird die Abkühlung der angestellten Hefe bis auf 9 bis 10° R. fortgesetzt. Mit dem in den Muttereimer gefüllten warmen, sauren Hefengute erfolgt das Vorstellen der verbliebenen Hefe bei 24 bis 26° R. Dieselbe erwärmt sich bei der jetzt schön warmen Hefekammer auf 21 bis 22° R. und vergährt von 19 bis 20° Balling auf 3 bis 6° Balling. Die so erhaltene Hefe arbeitet ausgezeichnet.

E. C. Hansen [1]) berichtete über den Einflufs der *Weinsäure auf die Brauereihefe.* Danach hat Pasteur im Jahre 1876 [2]) eine Methode zur Reinigung der Hefe durch Züchten in einer mit wenig Weinsäure versetzten Saccharoselösung mitgetheilt. Nach Seinen zahlreichen Versuchen hat diese Methode gar keinen theoretischen und praktischen Werth, da hierbei die wilden Hefearten sich nach und nach auf Kosten der Culturhefe entwickeln, und die letztere sogar ganz zurückdrängen. Auch andere Mittel, wie Carbolsäure, Salicylsäure, Flufssäure, wirken nicht günstiger ein. Eine Lösung von 10 Proc. Saccharose, welcher 4 Proc. Weinsäure hinzugefügt wurden, gab sogar ein vorzügliches Mittel, zu erfahren, ob wilde Hefen sich in der Stellhefe befinden. In allen untersuchten Fällen wurde nämlich die Brauereihefe unterdrückt, wenn vom Anfang an wilde Hefenarten vorhanden waren.

Holderer [3]) beschrieb die *Verwilderung der Hefe* durch ungebührliche Vermehrung der Hefezellen.

E. Mach und K. Portele [4]) haben die *Zusammensetzung einer* gröfseren *Anzahl Aepfel- und Birnensorten* aus dem Anstaltsgute St. Michele untersucht.

W. M. Doherty [5]) untersuchte die *Cavendish-Banane* (Musca cavendishi) auf ihren Werth als Nahrungsmittel. Er fand in

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 352. — [2]) JB. f. 1876, 948. — [3]) Chem. Centr. 1892b, 341. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 41, 283. — [5]) Chem. News 66, 187.

100 Thln. derselben: 75,51 Wasser, 1,71 Albuminoïde, 5,90 Stärke, 3,00 Zucker, 11,24 stickstofffreie organische Substanzen, 1,74 Holzfaser und 0,71 Asche. In 100 Thln. der Asche waren enthalten:

K_2O	55,10	CO_2	12,00
Na_2O	12,00	Cl	1,10
CaO	1,61	Fe_2O_3	0,48
MgO	5,41	SiO_2	1,96
P_2O_5	7,70	MnO_2	0,15
SO_3	1,80	Verlust	0,69

G. Lawson[1]) machte hierzu die Bemerkung, dafs die *unreifen Bananen* viel Stärke enthalten, welche beim Reifen in Zucker übergeht; auch kritisirte Er die von Doherty erhaltenen Werthe.

J. A. Nettleton[2]) beschrieb und besprach eingehend die verschiedenen *Methoden der Essigfabrikation.*

N. Passerini[3]) hat Untersuchungen ausgeführt über die *Kupfermengen im Essig*, welcher aus Weintrauben bereitet wurde, die mit der Kupfer-Kalkmischung behandelt worden waren. Er fand, dafs die Quantitäten Kupfer im Weinessig immer nur gering und daher unbedenklich sind, sowie dafs diese Kupfermengen auch aus der Erde stammen können, auf welcher die Weintrauben gewachsen sind.

P. Grafsmann[4]) hat *Getreidelagerungsversuche in Gefrierräumen* und *Lagerungsversuche mit gefrorenem Fleisch* ausgeführt. Danach lassen sich Roggen, Roggenmehl, Hafer und Erbsen ohne Nachtheil durch Kälte conserviren, sowohl bei der ungewöhnlich hohen Aufschüttung bis zu 2 m, wie auch bei einer gleich hohen Lagerung in Säcken. Das Verfahren, Fleisch durch Aufbewahren in Gefrieranlagen frisch zu erhalten, ist entschieden zweckentsprechend. Eine nachtheilige Veränderung oder Abnahme im Nährstoffgehalt des gefrorenen, gelagerten Fleisches tritt nicht ein.

J. Szilágyi[5]) hat verschiedene *ungarische Maisgattungen* auf ihren Wasser- und Stärkegehalt untersucht. Der Wasser-

---

[1]) Chem. News 66, 308. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 487. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 23, 408 (Ausz.). — [4]) Landw. Jahrb. 21, 467. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 863.

gehalt des Mais nimmt vom Monat October (18 bis 30,2 Proc.) bis zum Juli des nächsten Jahres (12 Proc.) mitunter allmählich, aber öfters auch sprungweise ab. Der Stärkegehalt des ungarischen Mais liegt zwischen 57 und 67 Proc.

H. W. Wiley[1]) hat Studien über den *Mais als Nahrungsmittel des Menschen* ausgeführt. Der Mais besafs folgende durchschnittliche Zusammensetzung: Wasser 10,4 Proc., Asche 1,52 Proc., Fett 5,20 Proc., Kohlenhydrate exclusive Rohfaser 70,69 Proc., Rohfaser 2,08 Proc., Albuminoïde 10,46 Proc. (7 bis 14,65 Proc.). Die *Maisasche* enthielt nach Cl. Richardson in Procenten:

P_2O_5	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2CO_3	CaO	SO_3	K_2CO_3
39,65	15,44	2,09	0,60	7,54	1,50	5,54	26,63

Im Vergleich mit den Mittelwerthen anderer Cerealien ergab sich in Procenten:

	Enthülster Hafer	Weizen	Roggen	Gerste	Mais
Wasser	6,93	10,27	8,67	6,53	10,4
Asche	2,15	1,84	2,09	2,89	1,52
Fett	8,14	2,16	1,94	2,68	5,20
Verdauliche Kohlenhydrate	67,09	71,95	74,52	72,77	70,69
Underdauliche "	1,38	1,80	1,46	3,80	2,09
Albuminoïde	14,31	11,95	11,32	11,33	10,46

N. Passerini[2]) untersuchte die Ursachen, weshalb das *Noë-Getreide als Ernährungsmittel* ungeeignet ist. Diese Ursachen liegen in der grofsen Wandstärke des Stengels, sowie der grofsen Dichte der Rindenschicht.

F. Strohmer und A. Stift[3]) haben die *Zusammensetzung und den Nährwerth der Knollen von Stachys tuberifera* untersucht, wonach folgende Resultate (I. frische Knollen, II. berechnet auf Trockensubstanz) erhalten wurden:

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 595. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 254. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 398.

	Wasser	Eiweifs	Andere Stickstoff-verbind.	Fett	Rohfaser	Stachyose	Extractiv-stoffe	Asche
I.	78,05	1,17	3,14	0,16	0,73	13,92	1,60	1,20
II.	—	5,34	14,33	0,73	3,33	63,50	7,29	5,58

Von 100 Thln. Stickstoff waren vorhanden in Form von Eiweifs 19,01 Proc., Nucleïn 8,13 Proc., Ammoniak 7,84 Proc., Amidosäureamiden 42,96 Proc., Amidosäuren 16,26 Proc. und in nicht näher bestimmbarer Form 5,80 Proc. Danach besitzen die Stachysknollen einen Nährwerth, der jenem der Kartoffeln am nächsten kommt.

W. Frear [1]) hat verschiedene Arten *efsbarer Kastanien untersucht*, wobei Er folgende procentische Resultate erhielt: 1. Spanische Kastanie vom Jahre 1886. 2. „Paragon“, von vier Jahre alten Bäumen, geerntet im Jahre 1890. 3. Spanische Kastanie, trocken. 4. „Numbo“, breit, frisch. 5. „Moon“, sehr süfs, frisch, geerntet am 27. October 1890. 6. „Solebury“, breit, süfs, frisch, zu gleicher Zeit geerntet wie 5. 7. Einheimische wilde Kastanie, frisch, geerntet im Jahre 1890. 8. Einheimische wilde Kastanie, trocken, geerntet im Jahre 1890.

Verhältnifs von Schale zum Kern:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Schale	21,51	23,94	25,25	11,49	14,32	15,32	23,24	22,87
Kern								
Wasser	6,63	6,53	5,43	42,25	41,66	29,17	34,45	4,82
Trockensubstanz . .	71,86	69,53	69,33	46,26	44,02	55,51	42,31	72,31

Zusammensetzung im wasserfreien Zustande:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Asche	3,03	3,12	2,87	3,18	3,05	2,51	2,66	2,72
Eiweifsstoffe	8,38	10,91	9,28	8,66	9,63	8,07	11,84	10,53
Amidokörper u. s. w. .	1,23	1,23	1,68	1,90	1,11	1,44	0,39	1,67

[1]) Biederm. Centr. 1892, 277.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Gesammtproteïn . . .	9,61	12,14	10,96	10,58	10,74	9,51	12,23	12,20
Rohfaser	2,55	2,68	2,84	3,74	3,26	3,58	3,63	2,84
Glucose	5,17	9,13	12,63	6,76	6,71	13,78	14,06	3,50
Dextrin	17,45	11,05	8,23	14,40	14,74	15,02	7,63	12,01
Stärke	24,24	32,15	23,87	20,49	33,95	34,27	16,81	50,65
Andere stickstofffreie Extractstoffe	30,84	19,97	29,02	29,39	16,55	9,73	26,58	
Stickstofffreie Extractstoffe im Ganzen . .	77,70	72,30	73,75	71,04	71,95	72,80	65,03	66,16
Fett	7,11	9,76	9,58	11,46	11,00	11,67	16,42	16,08

H. Spindler[1]) untersuchte die nach dem Verfahren von H. Nördlinger aus Oelprefskuchen nach dem Extrahiren mit Alkohol und dem Befreien des Rückstandes vom gröfsten Theil der Cellulose auf mechanischem Wege erzeugten ***Proteïnmehle und daraus hergestellte Backwaaren.*** Die erhaltenen procentischen Resultate waren folgende:

	Proteïnmehle 1.	2.	3.	4.
Wasser	7,96	8,59	5,63	6,51
Asche	3,98	—	3,78	4,20
Fett	17,08	—	16,83	9,77
Stickstoffsubstanz	47,38	45,75	46,12	53,13
Rohfaser	7,33	—	3,74	3,91
Stickstofffreie Extractstoffe . . .	16,27	—	23,90	22,48

	Brot	Proteïn-Cakes	Cakes
Wasser	20,32	6,01	4,15
Asche	3,68	2,72	2,87
Fett	11,98	25,15	20,33
Stickstoffsubstanz	37,19	32,93	32,66
Rohfaser	4,12	4,79	3,45
Stickstofffreie Extractoffe	22,71	28,40	36,54

Nachstehende Resultate lieferten folgende Gemische:

1. Brot aus 25 Proc. Proteïnmehl und 75 Proc. Weizenmehl.
2. Brot aus 25 Proc. Proteïnmehl und 75 Proc. Roggenmehl.
3. Brot aus 25 Proc. Proteïnmehl und 75 Proc. Stärkemehl.
4. Brot aus $12^1/_2$ Proc. Proteïnmehl, 50 Proc. Weizenmehl und

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 607.

$37^1/_2$ Proc. Stärkemehl. 5. Brot aus $12^1/_2$ Proc. Proteïnmehl, 50 Proc. Roggenmehl und $37^1/_2$ Proc. Stärkemehl. 6. Cakes aus etwa 75 Proc. Proteïnmehl und 35 Proc. Fleisch.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Wasser	30,28	25,92	29,38	14,89	18,62	6,96
Asche	1,95	1,84	1,24	1,44	1,42	—
Fett	2,57	1,99	2,25	1,26	0,90	20,53
Stickstoffsubstanz	14,31	14,56	7,69	9,53	7,76	34,18
Rohfaser	2,52	3,13	0,78	3,16	3,20	—
Stickstofffreie Extractstoffe	48,37	52,56	58,66	69,72	68,10	—

Schaffer[1]) untersuchte den *Wassergehalt von 25 Brotsorten* des Cantons Bern und fand denselben zu 33,3 bis 43,3 Proc. Ein Brot mit über 40 Proc. Wassergehalt ist als zu wenig ausgebacken anzusehen.

Balland[2]) hat Experimente mit *Brot und Zwieback* ausgeführt. Danach ist die innere Temperatur des Brotes, wenn es den Ofen verläfst, 97 bis 100° und übersteigt niemals 100°. Die Krume enthält gewöhnlich 38 bis 49 Proc., und die Rinde 16 bis 25 Proc. Wasser. Es besteht keine Beziehung zwischen der in der Krume und in der Rinde des Brotes von gleicher Form und gleichem Gewicht enthaltenen Wassermenge. Es ist empfehlenswerth, zur Wasserbestimmung das *Brot* in zwei oder vier gleiche Theile zu zerlegen und eine solche Hälfte oder ein Viertel zu trocknen. Der Feuchtigkeitsgrad eines Brotes steht im directen Verhältnifs zur Form desselben. Der Militärzwieback enthält je nach der Jahreszeit 11 bis 14 Proc. Wasser, und zwar in gleicher Vertheilung im Inneren wie in der Rinde. Das aus dem Ofen gezogene Brot trocknet an der Luft nur langsam bis zu dem Wassergehalt von 12 bis 14 Proc. ein.

N. Zuntz und A. Magnus-Levy[3]) lieferten *Beiträge zur Kenntnifs der Verdaulichkeit und des Nährwerthes von Brot.* Als wesentlichstes Resultat Ihrer Untersuchungen stellten Sie Folgendes hin: 1. Auch sehr eiweifsarme Kost wird vom menschlichen Darmcanal so gut ausgenutzt, dafs im Zusatz von Stärke-

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 188. — [2]) Compt. rend. 115, 665. — [3]) Biederm. Centr. 1892, 18.

mehl zu Brot keine Schädigung der Nährwirkung desselben zu erkennen ist. Dafs man trotzdem mit Beschränkung des Eiweifsgehaltes nicht zu weit gehen darf, lehren entsprechende Versuche von Munk und Rosenheim. 2. Ein schädlicher Einflufs des Alkohols (60 g) auf die Verdauung konnte nicht constatirt werden. 3. Bei der Ernährung mit Weizenbrot und Butter bewirkt die Verdauungsarbeit als solche einen Stoffverbrauch gleich wenigstens 10 Proc. des Nährwerthes, d. h. mehr als 5 Proc. des gesammten Nährstoffbedarfes eines mäfsig arbeitenden Menschen werden für die Assimilation einer derartigen Nahrung verbraucht.

J. D. Tinsley [1]) untersuchte *Kohlsalat*, *Rübensalat und Okraschoten*; Er fand in 100 Thln. der frischen Gemüse:

	Kohlsalat	Rübensalat	Okraschoten
Wasser, durch Lufttrocknung	88,34	77,78	83,07
Wasser bei 212°	1,32	2,27	1,64
Feste Bestandtheile	10,34	19,95	15,29
Diese enthalten:			
Reinasche	1,22	2,62	0,91
Aetherextract	0,65	1,59	0,29
Rohfaser	1,15	1,57	1,44
Rohstärke, Gummi u. s. w.	3,43	8,07	10,12
Rohproteïn	3,89	6,10	2,53
Gesammtstickstoff	0,62	1,12	0,41
Albuminoïdstickstoff	0,25	0,68	0,28

H. Noerdlinger [2]) empfahl als neues, fett- und stickstoffreiches Nahrungsmittel die *Erdnufsgrütze*. Zur Herstellung derselben werden die feinsten afrikanischen Erdnüsse geprefst, gereinigt, geröstet und sortirt. Diese Grütze enthält im Mittel 6,54 Proc. Wasser, 3,87 Proc. Asche, 19,37 Proc. Fett, 47,26 Proc. Stickstoffsubstanz, 19,06 Proc. stickstofffreie Extractstoffe und 3,90 Proc. Rohfaser.

C. Schierholz [3]) führte eine chemische und mikroskopische Prüfung einiger C. H. Knorr'scher *diätetischer Präparate (Nährmehle)* aus. Hafermehl (I.), gekochtes Erbsenmehl (II.), Leguminosenmischung II. (III.) und präparirte Hafergrütze (IV.) enthielten in Procenten:

---

[1]) Am. Chem. J. 14, 625. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 689. — [3]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 258.

	I.	II.	III.	IV.
Stärke und Kohlenhydrate	62,54	48,56	60,08	63,3
Fett	6,93	1,01	1,52	6,88
Eiweifsstoffe	16,60	30,10	20,80	15,60
Wasser	8,01	9,22	9,38	8,14
Asche	1,25	2,48	2,28	1,84
Die Aschen bestehen aus:				
Kali	35,8	44,3	39,8	27,65
Natron	Spur	3,65	Spur	Spur
Magnesia	8,48	9,00	8,14	11,4
Kalk	7,56	4,37	5,88	6,91
Phosphorsäure	46,14	33,10	40,0	52,35
Kieselsäure	2,24	1,40	2,74	1,74
Schwefelsäure	—	4,10	2,34	—

J. Mayrhofer[1]) berichtete über den *Kupfergehalt der Conserven.* Danach werden die Gemüseconserven beim Kochen und Sterilisiren mifsfarbig. Um ihnen wieder ein ansehnlicheres Aeufsere zu geben, werden sie in Kupferkesseln mitunter unter Zusatz von etwas Kupfervitriol gekocht. Nach dem Clot'schen Patent wird das Kochen der Conserven sogar in Kupferkesseln mittelst des elektrischen Stromes ausgeführt, wobei der negative Pol mit dem Kupferkessel in Verbindung steht, während der positive in die Conserven gebracht wird. Es enthielten Kupfer pro Kilogramm: Haselnüsse 3,1 mg, Weichselkirschen 2,3 mg, Aprikosen 1,0 mg, Hagebutten 2,8 mg, Stachelbeeren 4,2 mg, Johannisbeeren 8,0 mg, Birnen 4,2 mg, Ananaserdbeeren 8,0 mg, Mandeln 26,5 mg, Feigen 15,1 mg, Chinois (grün) 76,6 mg, desgleichen 47,0 mg, Reineclauden 18,0 mg, Chinois (gelb) 56,1 mg, Feigen 19,0 und 17,0 mg, Mandeln 36,8 und 22,8 mg, Gurken (grün) 45,0 mg, Erbsen 25,0 mg, Erbsen (grün) 44,8 und 40,0 mg. Ferner für ungefärbte rohe Chinois wurde gefunden: grüne 1,1 mg, gelbe 0,9 mg Kupfer.

B. v. Bittó[2]) hat eine Anzahl von *Paprikawaaren untersucht.* Unverfälschte Rosenpaprika der Gebrüder Pálfy in Szegedin (I.), Rosenpaprika von Szenes in Budapest (II.) und Paprika mittlerer Qualität von Szenes in Budapest (III.) enthielten in 100 Thln.:

[1]) Chem. Centr. 1892a, 782. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1835.

	I.	II.	III.
Feuchtigkeit	10,100	9,345	8,312
Asche	5,330	5,292	6,420
Aetherextract	12,540	11,450	11,850
Stickstoffsubstanz (Rohproteïn)	14,275	16,894	17,581
Stickstofffreie Extractivstoffe	35,795	39,744	34,637
Rohfaser	21,960	17,275	21,200
Stickstoff	2,284	2,703	2,827

Die Aschenbestimmungen von 17 reinen Producten ergaben 5,104 bis 6,454 Proc. Asche. Am meisten wird Paprika mit Mennige (bis 9,462 Proc.) verfälscht; dann folgen stärkemehlhaltige Substanzen (Maismehl), mineralische Beimengungen, Mörtel, erdige Bestandtheile und Ziegelmehl (auch Campècheholz).

C. Hassack[1]) hat das *Gewicht der Safrannarben* neuerdings bestimmt und gefunden, dafs im Durchschnitt von ausgelesenem Safran mit 15,4 Proc. Wassergehalt auf 100 g 45 560, im Maximum 54 410 Narben kamen, während von getrockneter Waare sogar zwischen 45 520 bis 64 310 Narben auf 100 g gehen. Bei der Prüfung des Safrans ist demnach auch auf den Feuchtigkeitsgehalt Rücksicht zu nehmen.

F. W. Dafert[2]) hat Untersuchungen über die *Mineralsubstanzen des Kaffeebaumes* ausgeführt.

R. Gundriser[3]) untersuchte ein *Kaffeesurrogat*, das aus dem Samen der blauen Lupine (Lupinus Angustifolius L.) bereitet war. Die Analyse ergab: 5,96 Proc. Wasser, 23,61 Proc. Cellulose, 0,33 Proc. Cholesterin, 21,88 Proc. Eiweifs, 0,18 Proc. Lupanin und 3,22 Proc. Asche.

Auch G. Lange[4]) untersuchte (zwei) *Kaffeesurrogate.* Eines derselben war mit Zuckersyrup, das andere aus schwach geröstetem Rohrzucker gewonnen.

A. Stutzer[5]) berichtete über die *Ermittelung der „löslichen" Bestandtheile des Cacaos* und den *Nachweis* eines Zusatzes *von fixen Alkalien oder von Ammoniak.* Auf Grund Seiner Unter-

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 358. — [2]) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de Sao Paulo (Brazil) 1892, 21. — [3]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 373. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 510. — [5]) Daselbst.

suchungen gelangte Er zu folgenden Ergebnissen: 1. Der vollständig reine Cacao hat einen geringen Aschengehalt. Beim Uebergiefsen der Asche mit Säure findet ein Aufbrausen nicht statt. Die Lösung des Cacaos im Wasser enthält ungefähr ein Drittel der sämmtlichen hierin vorhandenen Aschenbestandtheile. Von der Phosphorsäure waren mehr als zwei Drittel der Gesammtmenge im wässerigen Extract des Cacaos enthalten. Der Gehalt an Ammoniakstickstoff ist geringer als 0,1 Proc. 2. Durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak bei der Fabrikation geht bei Untersuchung der Probe von der Phosphorsäure ein erheblich geringerer Theil, als bei reinem Cacao, in die wässerige Lösung über. Das Verhältnifs ist demnach zu Gunsten der unlöslichen Phosphorsäure verschoben. Die Menge des Ammoniakstickstoffs beziffert sich auf mehr als 0,25 Proc. 3. Ein Zusatz von Potasche oder Soda vermehrt die Menge der Aschenbestandtheile im Allgemeinen, derart findet nach dem Uebergiefsen der Asche mit Säure ein starkes Aufbrausen statt. Durch Wasser werden aus dem Cacao die zugesetzten Alkalien extrahirt, der Aschengehalt des Extractes ist demnach höher als bei reiner Substanz. Die Löslichkeit der Phosphorsäure hat nicht erheblich abgenommen. Die Menge des Ammoniakstickstoffs ist ungefähr die gleiche wie bei völlig reinem Cacao.

P. Zipperer[1]) schrieb einen Aufsatz über *Neuerungen in der Fabrikation von Chocoladen und diesen verwandten diätetischen Präparaten.* Aus demselben konnte nur Nachstehendes entnommen werden: Nach den Mittheilungen des Verbandes deutscher Chocoladefabrikanten wird *Johannisbrot zur Verfälschung den Chocoladen* hinzugesetzt. — Die *Verfälschung der Chocoladen mit Walnufs- und Haselnufsmark oder Haselnufsöl* besprach Filsinger. — Nach W. A. Tichomirow ist die *Farbe der frischen, reifen Cacaosamen* nicht weifs, sondern rothviolett. Das Cacaoroth wird demnach schon beim Reifungsprocefs des Samens gebildet und entsteht nicht erst später; auch findet sich das Fett in den frischen Samen im flüssigen Zustande vor. — v. Mering

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1027.

ist es gelungen, das *Fett der Chocolade* ohne Schädigung des Wohlgeschmackes durch Zusatz von 6 bis 7 Proc. Oelsäure in eine leicht emulgirbare Form zu bringen; das so behandelte Product kommt unter dem Namen „*Kraftchocolade*“ in den Handel. — Schuchards schrieb eine *Monographie der Cola- und der Colacacaoproducte.* — Nach de Clermont bildet der *Saccharincacao* [mit 0,76 Proc. Saccharin [1])] eine werthvolle Bereicherung der Kost für Zuckerkranke.

Heizung und Beleuchtung.

J. Dannien [2]) hielt einen Vortrag über *Verdampfvorrichtungen der chemischen Grofsindustrie.*

R. Jones [3]) berichtete analog über die verschiedenen Methoden der *Reinigung von Dampfkesselspeisewasser* und kritisirte sie auf Grund der Erfahrungen der Praxis. Er hielt den Zusatz von Aetzkalk oder Aetznatron bei der Reinigung mit Soda für unnöthig. — H. Schreib [4]) gab eine kritische Besprechung obiger Ansichten Jones', in welcher Er für gewisse Fälle die Reinigung des Wassers mit Soda und Aetznatron aus praktischen Gründen für vortheilhafter erklärte und Seine Ansichten über die Kesselwasserreinigung in folgenden drei Punkten zusammenfafste: 1. Eine einzige „beste“ Art der Reinigung giebt es nicht, für die Wahl sind die örtlichen Verhältnisse mafsgebend. 2. Im Princip ist die Entfernung der Dicarbonate durch Erhitzen und der Sulfate durch Natriumcarbonat richtiger, als die Entfernung durch kaustische Soda, doch wird man aus praktischen Gründen häufig besser letztere Methode wählen. 3. Eine Gefahr für den Kessel entsteht bei richtiger Anwendung der kaustischen Soda nicht.

Einem Artikel in Dingler's Journal über die *Reinigung der Speisewässer für Dampfkessel* [5]) konnte Nachstehendes entnommen

---

[1]) JB. f. 1885, 2098, 2099; f. 1887, 2584 f. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 479. — [3]) Daselbst, S. 474. — [4]) Daselbst, S. 514. — [5]) Dingl. pol. J. 286, 172.

werden: K. Schübler empfahl zur *Entfernung des Kesselsteines* den zu reinigenden Dampfkessel vor dem Ablassen des Betriebswassers mit einer flüssige Kohlensäure enthaltenden Flasche zu verbinden; das sich mit diesem Gase sättigende Wasser wirkt dann lösend auf den angesetzten Kesselstein. — Nach der Thonindustrie-Zeitung sind mit gutem Erfolge Versuche angestellt worden, den *Kesselstein* durch Besprengen der inneren Wandungen des Kessels *mit Erdöl zu entfernen.* Das letztere dringt in die Poren des Kesselsteines ein und bildet beim Erwärmen Dämpfe, wodurch sich der Stein abhebt. — Die Bombay- und Northwestern-Bahn in Indien verwendete als *Mittel gegen Kesselstein* eine Lösung von Eucalyptus globulosus. — L. F. Lyne hob in einem Vortrag die Nützlichkeit des Zusatzes von *Kerosin* zum Speisewasser *zur Verhütung des Kesselsteinansatzes* hervor. — A. Rossel schrieb eine Abhandlung über die Verwendung der *kaustischen Soda zur Verhütung des Kesselsteines.* — Die großsherzoglich badische chemisch-technische Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe hat eine Untersuchung der *Universalmittel gegen Kesselstein* durchgeführt. — Dervaux, Desrumaux, Maignen, C. Kleyer sowie Edmiston haben *Wasserreinigungsapparate* angegeben.

A. Vivien[1]) schrieb einen Aufsatz über die *Kalkseife und die Explosionen der Dampfkessel*, in welchem Er zahlreiche Analysen von Kesselsteinen mittheilte, welche sogenannte Kalkseifen sein sollten und die sich in Kesseln gebildet hatten, welche mit einem Gemisch von Condensationswasser und kalkhaltigem Wasser gespeist worden waren. In den meisten dieser Kesselabsätze war gar kein Fettkörper aufzufinden. Diese schwer oder nicht mit Wasser benetzbaren Absätze entstehen beim Kochen von kalkhaltigem Wasser mit destillirtem Wasser. Man kann sie umgehen, wenn man das kalkhaltige Wasser reinigt.

F. C. G. Müller[2]) besprach in einem Aufsatze *„über Feuerungen mit theilweiser Regenerirung der Verbrennungsproducte“* einen von Head und Pouff vorgeschlagenen neuen Siemens-

---

[1]) Compt. rend. 115, 319. — [2]) Chem. Centr. 1892a, 252.

Ofen, in welchem ein Theil der Abgase zur Vorwärmung der Luft verwendet wird, ein Theil aber durch Dampfinjectoren in den Gaserzeuger zurückgeführt werden soll. Diese Kritik fiel sehr ungünstig aus.

Ein Bericht von F. H. Haase[1]) über *Neuheiten im Heizungsfache* enthielt nur die Beschreibung von Central-Dampfniederdruck- und Warmwasserheizungsanlagen, sowie hierzu benöthigte Apparate.

W. Borchers[2]) construirte einen *combinirten Ring- und Regenerativ-Gasofen.*

P. Laktine[3]) hat Untersuchungen über die *Zusammensetzung des Rauches* ausgeführt und ist zu folgenden Schlufsfolgerungen gelangt: 1. Die Rauchbildung ist unvermeidlich, selbst bei der vollkommensten Heizung, wenn das Brennmaterial Asche und Wasser enthält. 2. Die Unterdrückung des Rauches mittelst einer vollständigen Verbrennung ist ein Ding der Unmöglichkeit. 3. Ein kleiner Theil des Brennmateriales geht immer verloren durch Verflüchtigung mit dem Rauch und durch Verbindung mit den Aschenbestandtheilen. 4. Das gewöhnliche Aschenbestimmungsverfahren durch directe Calcination ist nicht exact und müfste durch ein anderes ersetzt werden.

W. Thomson[4]) hat einen *Apparat zur Bestimmung der Gegenwart und der Dichte des Rauches in Fabrikschornsteinen* angegeben.

F. W. Lefelmann[5]) gab zur *Holzverkohlung* einen geeigneten, mit einer Rectificationscolonne für die entstehenden flüchtigen Producte verbundenen *Retortenapparat* an.

N. A. Reszoff[6]) hat eingehende Untersuchungen über den *Werth des Strohes als Brennmaterial* ausgeführt, welche Ihn zu folgenden Schlufsfolgerungen führten: 1. Die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Sorten Stroh sind nicht gleich. 2. Man kann danach alle Sorten Stroh in drei Gruppen theilen: a) Flachsstroh; dieses hat

---

[1]) Dingl. pol. J. 284, 244, 295. — [2]) Zeitschr angew. Chem. 1892, 39. — [3]) Monit. scientif. [4] 6b, 838. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 12. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 119 (D. R.-P. 60520). — [6]) Dingl. pol. J. 286, 260.

am meisten Kohlenstoff und Wasserstoff, am wenigsten Asche, zeigt das gröfste scheinbare specifische Gewicht und das kleinste wirkliche, nimmt in feuchter Luft am wenigsten Wasser auf und hat die höchste Fähigkeit, Wärme zu entwickeln; b) Roggen- und Weizenstroh, die unter sich fast gleich sind; c) Gerste- und Haferstroh, zu denen in einigen Beziehungen sich Buchweizen- und Hirsestroh gesellen; diese vier letzten Sorten enthalten weniger Kohlenstoff und Wasserstoff bei gröfserem Aschengehalt; das wirkliche specifische Gewicht ist am gröfsten, das scheinbare am kleinsten für Hafer- und Gerstenstroh; Hirse-, Hafer- und Gerstenstroh enthalten viel mehr Stickstoff; diese Arten besitzen die gröfste Empfänglichkeit für Wasser; ihr Heizeffect ist am kleinsten. 3. Die Zunahme des wirklichen specifischen Gewichtes geht dem Aschengehalt parallel; 4. die Verminderung des scheinbaren geht in der nämlichen Reihenfolge, wie die Zunahme der Empfänglichkeit, Wasser aufzunehmen.

P. Kuntze[1]) hat gefunden, dafs beim *Schwelprocefs* in *der Torfverarbeitung* der gröfste Theil des Stickstoffs in den Coaks zurückbleibt, während nur ein kleiner Theil in Form von Nitriten oder organischen Basen oder auch als Cyanammonium entweicht. Der in den Coaks verbliebene Stickstoff läfst sich nun durch Vergasen der glühenden Coaks mit erhitzter feuchter Luft in Ammoniak überführen, und zwar um so leichter, je niedriger die Temperatur bei der Schwelung der Moorsubstanz gehalten wurde. Die Umwandlung des beim Schwelprocesse in Form organischer Verbindungen sich verflüchtigenden Stickstoffes in Ammoniak kann bei Abwesenheit von Luft durch Glühen in Gegenwart von Wasserdampf und grofsen Oberflächen glühender, poröser, feuerfester (kalkreicher) Körper (Theercoaks) geschehen. Zur Durchführung dieses Verfahrens gab Er eine eigene Apparaten-Anordnung an.

Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus[2]) haben nunmehr *Brennwerthbestimmungen* mit der Berthelot'schen Bombe[3])

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 461 (D. R.-P. 62589). — [2]) Daselbst, S. 268 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1887, 249 f.

ausgeführt. Sie beschrieben eingehend die Construction dieser Bombe und besprachen ihre Vor- und Nachtheile. Zu den letzteren gehört der sehr hohe Preis des Apparates und die Unmöglichkeit einer gleichzeitigen Aschenbestimmung in demselben. Zu dieser Bestimmung mufs die Kohle fein zerrieben, gemischt und in Pastillen von rund 1 g Gewicht geprefst werden. Die Bestimmungen in der Bombe ergaben niedrigere Zahlen als die mit dem Apparat von Favre und Silbermann früher gewonnenen [1]). Neuere, mit letzterem Apparate ausgeführte Versuche lieferten jedoch unter Einhaltung der von Berthelot empfohlenen Vorsichtsmafsregeln auch niedrigere Werthe. Die mit der Bombe ausgeführten Bestimmungen des Brennwerthes verschiedener Kohlen ergaben Werthe, welche zum Theil höher, zum Theil niedriger sind, als die aus den Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs oder nach der Dulong'schen Formel berechneten Zahlen.

H. Bunte [2]) fand in der von Mahler [3]) nunmehr veröffentlichten richtigen Elementarzusammensetzung der Bascoupkohle abermals eine willkommene Stütze Seiner Behauptung von der Brauchbarkeit der Dulong'schen Regel zur *Werthbestimmung der Kohle.*

F. Fischer [4]) kritisirte in einem Aufsatz über die *Beurtheilung von Feuerungen* [5]) die *Brennwerthbestimmungen* von Bunte [6]), wobei Er die Ansicht aussprach, dafs zuverlässige Resultate nur durch calorimetrische Bestimmungen erhalten werden können. Er beschrieb auch eingehend das von Ihm geübte calorimetrische Verfahren, sowie die dabei benutzten Apparate und Vorrichtungen.

H. Bunte [7]) vertheidigte in einem Aufsatz über die *Werthbestimmung der Kohle* von Neuem die Richtigkeit der Dulongschen Formel für die Berechnung der Verbrennungswärmen der Kohle aus der Elementarzusammensetzung [8]).

[1]) JB. f. 1888, 328 f. — [2]) Dingl. pol. J. 285, 183; Ann. Phys. Beibl. 16, 601. — [3]) Bull. de la société d'encouragement 1892, 347 (Anm.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 490, 541. — [5]) Vgl. F. Fischer, JB. f. 1891, 2787 f. — [6]) JB. f. 1886, 2152; siehe auch voranstehende Auszüge. — [7]) Dingl. pol. J. 283, 256. — [8]) Vgl. F. Fischer und auch Scheurer-Kestner, JB. f. 1891, 249 f., 2787 f.; siehe auch voranstehende Auszüge.

Scheurer-Kestner[1]) hat neuerdings in Angelegenheit der *Werthbestimmung der Kohle* Proben von Bascoup analysirt und der calorimetrischen Probe in der Berthelot'schen Bombe[2]) unterworfen und Seine Resultate durch Mahler controliren lassen, wobei Er wieder zu dem Schlusse kam, dafs die Berechnung der Verbrennungswärme mittelst der Dulong'schen Formel unzuverlässig sei[3]). Mahler hat diese Erfahrungen auch an einer Nixonkohle bestätigt gefunden. — H. Bunte[4]) schrieb darauf eine Erwiderung und wies nach, dafs die Kohle von Bascoup eine andere procentische Zusammensetzung besitze als sie von Scheurer-Kestner gefunden wurde, dafs demnach die von Letzterem gezogenen Schlüsse auf die Unzuverlässigkeit der Dulong'schen Formel nicht haltbar seien.

C. Talansier[5]) hat die *Bestimmung der Heizkraft von Brennmaterialien mit dem Apparat von* P. Mahler vorgenommen. Der Apparat ist im Wesentlichen eine Nachbildung der Berthelot'schen Bombe[2]), nur ist ihr theueres Platinfutter durch eine Emaille ersetzt. Es wurden damit die Verbrennungswärmen einer Anzahl Heizmaterialien, Brennöle und Industriegase ermittelt. Die Verbrennungswärme einer Steinkohle von Commentry wurde zu 7423 Cal. bestimmt, während der Energiegehalt der Destillationsproducte (Theer, Gas, Coaks, Ammoniak) dieser Kohle 7168 Cal. betrug.

B. H. Thwaite[6]) hielt einen Vortrag „über *Brennstoffe und Bestimmung von deren Heizwerthen*", in welchem Er auf die Wichtigkeit einer genauen Controle der Ausnutzung der in den Betrieb eingeführten Brennstoffe aufmerksam machte und hierzu calorimetrische Untersuchungen (in den Apparaten von Thomson und dem durch Mahler vereinfachten Berthelot'schen Calorimeter[7]), sowie Bestimmungen der Flammentemperatur (mit dem *optischen Pyrometer* von Cornu-Le Chatelier) empfahl.

---

[1]) Compt. rend. **114**, 1269; Dingl. pol. J. **285**, 47; Bull. soc. chim. [3] 7, 475. — [2]) JB. f. 1887, 249 f. — [3]) JB. f. 1887, 257; f. 1888, 328 f. — [4]) Dingl. pol. J. **285**, 48. — [5]) Ann. Phys. Beibl. **16**, 198. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 342. — [7]) Vgl. JB. f. 1887, 249 f. und die voranstehenden Auszüge.

W. Hempel[1]) beschrieb in einem Aufsatze über die *Bestimmungen des Heizwerthes von Brennmaterialien*[2]) *im Calorimeter* eingehend einen *Apparat* und Sein unter Zugrundelegung der Berthelot'schen Verbrennung in der Bombe[3]) ausgearbeitetes, neues Verfahren zur Heizwerthbestimmung von Brennmaterialien. Auf Seine diesbezüglichen, durch Zeichnungen unterstützten Ausführungen kann hier nur verwiesen werden.

W. Smith und J. C. Chorley[4]) lieferten Beiträge zur Kenntnifs der *löslichen und harzähnlichen Bestandtheile der Kohle.* Aus der Untersuchung mehrerer, insbesondere japanischer Kohlensorten konnten Sie entnehmen, dafs der Gehalt der Kohlen an bituminösen Stoffen mit dem Kalkgehalt derselben steige, demnach auch derjenige an Bitumen um so gröfser sei, je jünger die Kohle ist.

J. J. Wistar[5]) schrieb eine Abhandlung über *die Menge, den Verbrauch und die wahrscheinliche Dauer der nordamerikanischen Kohle* und die Folgen ihres vollständigen Verbrauches für die luftathmenden Thiere.

H. v. Jüptner[6]) hat Studien über den *Wärmeverbrauch bei der Destillation der Steinkohlen* angestellt. Aus der Zusammensetzung der Steinkohle und der Vergasungsproducte (Coaks, Gas, Theer), sowie den direct ermittelten Brennwerthen dieser Stoffe berechnete Er die *Bildungswärme* für Steinkohle zu 420,6 Cal. per Kilogramm, und zu 158,3 Cal. für die daraus erhaltenen Producte. Die Vergasungswärme beträgt also 262,3 Cal., wozu noch 20 Cal. für die äufsere Arbeit bei der Gasbildung kommen. Der Nutzeffect der für die Vergasung verbrauchten Coaks beträgt, bei Einrechnung der zur Erwärmung der Steinkohle auf 800° verwendeten Wärme, 25,35 Proc.

C. Dreyfus[7]) besprach die Gewinnung der *Nebenproducte der Coaksbereitung* mit Rücksicht auf den Preisfall des Theers.

Aus einem längeren Berichte in Dingler's Journal über

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 389. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 251. — [3]) JB. f. 1887, 249 f. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 591. — [5]) Philad. Acad. Proc. 1892, 82. — [6]) Chem. Centr. 1892b, 679. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 879.

Neuerungen in der Gasindustrie [1]) konnte Nachstehendes entnommen werden: G. Siepmann lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *harzartigen Bestandtheile der Steinkohlen.* Er extrahirte eine westfälische Gaskohle (mit 80,31 Proc. C, 5,50 Proc. H, 12,94 Proc. Sauerstoff + Stickstoff und 1,25 Proc. S) zunächst mit Aether, wodurch ein gelbbraunes, nicht ganz erhärtendes Harz von angenehm aromatischem Geruche (enthaltend 84,82 Proc. C, 10,51 Proc. H und 4,67 Proc. O) entzogen wurde, dann mit Alkohol, wodurch ein dunkelbraunes Harz vom Schmelzpunkte 48 bis 50° (enthaltend 72,52 Proc. C, 10,08 Proc. H und 17,40 Proc. O) in Lösung ging, und endlich mit Chloroform, wodurch eine pechartige Masse vom Schmelzpunkte 85° (enthaltend 78,82 Proc. C, 8,56 Proc. H und 9,97 Proc. O nebst Spuren von N) sich gewinnen liefs. Die so behandelte Kohle enthielt dann 74,00 Proc. C, 4,77 Proc. H, 2,09 Proc. O + N und 1,14 Proc. S. — E. Schilling untersuchte den *Druck in den Retorten*, besonders auch in Bezug auf die Durchlässigkeit der Retortenwände; Er fand, dafs der Gasverlust in Folge der Durchlässigkeit der Wände bei frisch ausgebrannten Retorten bis ins Ungemessene steigt, dafs derselbe jedoch schon nach 24 Stunden beträchtlich abnimmt, sobald die erste dünne Schicht Graphit abgesetzt ist. Bei gut mit letzterem belegten Retorten und niederem Druck ist der Gasverlust sehr gering. — S. Schieb theilte den Bericht der Lichtmefscommission des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, betreffend die Verbesserungen der *photometrischen Apparate* (Amylacetatlampe von Hefner-Alteneck) oder *Methoden* mit, und Löwenherz besprach die *Beglaubigung der Hefnerlampe* durch die physikalisch-technische Reichsanstalt. — H. Drehschmidt hat gefunden, dafs die verschiedene *Reinheit des Amylacetates* einen wesentlichen Einflufs auf dessen Lichtstärke ausübt und dafs demnach ein Vergleich des Hefnerlichtes mit Normalkerzen zu sehr verschiedenen Resultaten führen kann. — E. Schilling stellte vergleichende Messungen von *Intensivlampen und Strafsenlaternen* an. — E. Kunath hielt einen

[1]) Dingl. pol. J. 283, 206, 229; 284, 41.

Vortrag über die *Naphtalinfrage* resp. über die Ursachen der plötzlichen Abscheidung von Naphtalin in den Rohrleitungen, und die Mittel zu deren Verhütung. — G. Kafsner schrieb über die Herstellung und *Verwendung von Sauerstoff für Beleuchtungszwecke*; Er hob die Vortheile Seines Verfahrens zur Gewinnung von Sauerstoff [1]) gegenüber dem Brin'schen Verfahren [2]) hervor. — L. T. Thorne schrieb hierauf eine Erwiderung; Er hat durch Versuche erwiesen, dafs nach dem Brin'schen Barytverfahren eine mehr als doppelt so hohe Ausbeute erhalten wird, als nach dem Plumbat-Verfahren. — H. J. Pfeifer beschrieb eingehend die *Herstellung*, *Eigenschaften und Verwendung des Heizgases* (Dowson-Gas) [3]).

Nach R. Mannesmann [4]) sollen zur *Herstellung von Leuchtgas* die Kohlen durch directe Erwärmung mittelst Gas, welches in dem unteren Theile des Apparates durch Verbrennung von Coaks erzeugt wird, behandelt werden. Ein Theil des am oberen Ende des Gaserzeugers entweichenden Gases wird zu diesem Zwecke abgesaugt und in den unteren, mit glühenden Coaks gefüllten Behälter geleitet. Sind hierdurch die Coaks abgekühlt, so wird Luft eingeführt, wodurch ein Theil derselben verbrannt und ein anderer nur zum Glühen gebracht wird. Zur Durchführung eines continuirlichen Betriebes mit diesem Verfahren gab Er eine Apparaten-Anordnung an.

V. B. Lewes [5]) berichtete über das *Anreichern von Steinkohlengas durch* andere *Carburirungsmittel* als Cannelkohle. Danach kommen hauptsächlichst vier Methoden in Betracht: 1. Directes Carburiren des Gases mit Dämpfen leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe (Petroleumäther nach dem durch Livesey verbesserten Maxim-Clark-*Procefs*); 2. Anreichern von Gasen, die durch Ueberhitzen von solchen Kohlenwasserstoffen erzeugt werden, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich condensiren und Theer bilden würden (Dinsmore-*Procefs*); 3. Mischen von

---

[1]) JB. f. 1889, 2661. — [2]) JB. f. 1886, 2011. — [3]) JB. f. 1889, 2822. — [4]) Zeitschr. angew Chem. 1892, 183 (D. R.-P. 60551). — [5]) Chem. Centr. 1892a, 463.

Steinkohlengas mit hoch carburirtem Wassergas (mit gereinigtem, russischen Oele vom spec. Gewichte 0,860 und dem Entflammungspunkt 54°, Lowe-*Procefs*); 4. Mischen von Steinkohlengas mit Oelgas (aus schottischem Schieferöl vom spec. Gewicht 0,860 bis bis 0,875 und dem Entflammungspunkt 122°, Pintsch-*Procefs*). Nach L. Thorne besitzt das *Sauerstofföłgas* des Tatham-*Processes*, aus Petroleum bei niederer Temperatur hergestellt und mit 15 Proc. Sauerstoff gemischt, 136 Kerzenstärken. Lewes erhielt mit diesem Verfahren nicht so günstige Resultate; die rückständigen Kohlenwasserstoffe des Oxyölgasverfahrens sind übrigens werthvoller als Theer.

H. Bunte[1]) besprach das Vorkommen und die Bildung von *Benzol und Naphtalin im Leuchtgase* und empfahl zur Vermeidung der Naphtalinbildung und Verstopfung der Röhren, die Destillation der Kohlen nicht zu weit zu treiben und nicht bei zu hoher Temperatur vorzunehmen. Die Abscheidung des Naphtalins sollte auch noch in der Fabrik vor sich gehen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dafs eine allzu grofse Abkühlung auch das die Leuchtkraft des Gases beeinflussende Benzol abscheiden könnte. Durch die Bildung der höheren Homologen des letzteren und der Phenole könnte auch die Ausscheidung des Naphtalins in den Rohrnetzen in fester Form verhindert werden; diese Körper liefern aber bei hoher Temperatur das Naphtalin selbst, weshalb die all zu hohe Destillationstemperatur vermieden werden soll.

Gunty[2]) schlofs aus gewissen Erscheinungen an den Brennern und Gläsern der Leuchtgasflammen (rothe aus Eisenoxyd bestehende Beschläge) auf die Anwesenheit von *Eisenkohlenoxyd im Leuchtgas*[3]) derjenigen Fabriken, in welchen das Gas eine eisenhaltige Reinigungsmasse zu durchstreichen hatte.

T. Fairley[4]) schrieb über *Unreinheiten im Steinkohlengas*; Er schlug zur Bestimmung des *Schwefels* im *Leuchtgas* vor, das Gas in einem Bunsenbrenner zu verbrennen und die Ver-

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 1004. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 7, 281. — [3]) JB. f. 1891, 513, 2608. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 419.

brennungsgase durch einen Apparat zu leiten, an dessen Wänden eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd herabrinnt. Die gebildete Schwefelsäure wird acidimetrisch bestimmt.

F. W. Dafert [1]) theilte einige Beobachtungen bei der *Analyse der zur Leuchtgasfabrikation benöthigten Materialien* mit.

G. L. Cabot [2]) hat gefunden, daſs das Phänomen der *flammlosen Verbrennung von Gas* in Contact mit Platin bei natürlichem Gas von West-Pennsylvanien nicht eintritt und war der Ansicht, daſs die Ursache hiervon im höheren Entzündungspunkt und dem höheren specifischen Gewichte des natürlichen Gesetzes gelegen sei.

A. Hennin [3]) besprach die *Herstellung von Heizgas und Ammoniak*, sowie insbesondere die Mittel, die Ausbeute an Ammoniak zu erhöhen.

H. Trillich [4]) beschrieb, angeregt durch die Arbeiten von F. Fischer über *Dowsongas oder Mischgas* [5]), die Uebelstände, welche in der von Ihm geleiteten Fabrik an den nicht gekühlten Deckeln der Generatoren eintraten und welche durch eine Wasserkühlung der Deckel behoben wurden. — F. Fischer [6]) machte zu der vorstehenden Arbeit einige erläuternde Bemerkungen.

An unten angeführter Stelle [7]) wurde der Erlaſs des königl. preuſsischen Cultusministeriums vom 27. Juni 1892 über die Gesichtspunkte, die zur *Abwendung gesundheitsschädlicher Wirkungen des Wasser- und Halbwassergases* (Misch-, Dowson-, Wilson-, Motor- und Generatorwassergas) zu beobachten sind, mitgetheilt.

V. B. Lewes [8]) hat Versuche über die *Darstellung von Oelgas aus russischem Petroleum* mit Rücksicht auf die Verwendung desselben als Carburirungsmittel für Kohlen- und Wassergas ausgeführt. Bei der Destillation des „russischen Destillatöles" zwischen 500 und 1000° ergab es sich, daſs die Menge des Gases mit der Temperatur zunahm und daſs die Leuchtkraft des bei 900° er-

---

[1]) Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de Sao Paulo (Brazil) 1892, 111. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 801. — [3]) Daselbst, S. 734 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 455. — [5]) JB. f. 1891, 2787 f. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 455. — [7]) Chem. Centr. 1892b, 580. — [8]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 584.

haltenen Gases am gröfsten war. Bei steigender Temperatur sank die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und nahm diejenige der gesättigten Kohlenwasserstoffe, des Acetylens und des Wasserstoffs zu. Eine Gallone Oel gab eine Maximalleuchtkraft von 972 Kerzen. Bei einer Destillation bildet sich *Benzol* aus Acetylen durch Polymerisation, sowie durch Spaltung höherer Paraffine und Pseudoolefine. Der Theer bestand aus Hexan, Hexylen, Heptan, Heptylen, Nonan und Benzol. Die Leuchtkraft der Destillationsgase wird erhöht, wenn man das Oel bei der Herstellung von Wassergas mit vergast.

T. Goulden[1]) beschrieb die Herstellung des *carburirten Wassergases nach dem* Lowe-*Procefs*[2]), wie dieselbe in Beckton durchgeführt wird.

R. H. M. Bosanquet[3]) schrieb einen rein speculativen Aufsatz über die *Berechnung der Leuchtkraft von Kohlenwasserstoffen und ihren Mischungen.*

Im Chemischen Centralblatt[4]) wurden die Vortheile des verbesserten *Auer'schen Gasglühlichtes*[5]) (namentlich der wesentlich verringerte Gasverbrauch) besprochen und folgende Tabelle über den Verbrauch verschiedener Brenner mitgetheilt:

Brennergattung		Stundenliter	Leuchtkraft in Kerzen	Eine Kerze beansprucht Stundenliter
1. Hohlkopf		150	13	11,5
2. Argand (gewöhnlich)		160	16	10,0
3. Intensivlampen Siemens	IV	200	33	6,0
	III	350	60	5,8
	II	600	130	4,6
	I	1400	300	4,6
	0	2000	500	4,0
	00	2400	650	3,7
4. Alter Auerbrenner		70	13	5,4
		100	20	5,0
5. Neuer Auerbrenner		95	50	2,0
		120	80	1,5

[1]) Chem. Centr. 1892a, 464. — [2]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [3]) Phil. Mag. [5] 34, 120, 355. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 765. — [5]) JB. f. 1886, 2009.

J. Pintsch[1]) besprach ebenfalls die Vortheile des verbesserten *Auer'schen Gasglühlichtes*[2]).

A. Smithells[3]) hat einen *Apparat zur* Demonstrirung der *Trennung der zwei Verbrennungszonen von nichtleuchtenden Flammen* angegeben. Auf Grund der von Ihm mit diesem Apparate ausgeführten Versuche sprach Er Seine Ansichten über die Natur der Flamme aus, speciell jener der leuchtenden Flammen (wobei dem Acetylen eine wichtige Rolle zugeschrieben wurde) und Spectra, welche zu einer Discussion Veranlassung gaben, an der sich G. Stokes, H. Roscoe, Thomas, Lewes, Ramsay und Hartog betheiligten. — E. Frankland[4]) schrieb zu dieser Discussion eine Richtigstellung und J. Leicester[5]) eine Bemerkung.

A. Smithells und H. Ingle[6]) haben Versuche über die *Structur und Chemie der Flamme* ausgeführt. Zunächst reclamirten Sie die Beobachtung der von N. Teclu[7]) beschriebenen Erscheinungen für sich. Auch Ihnen war die Trennung des inneren und äufseren Flammenkegels mit Hülfe einer einfachen Vorrichtung gelungen. Sie fanden, dafs das Verhältnifs der

Gas	C_2H_4	C_2H_4	CH_4	C_6H_{12}	C_7H_{16}	C_6H_6	Kohlengas		
Durchmesser d. äufseren Rohres (mm)	29	29	29	20	20	19	29	19,5	28
Durchmesser d. inneren Rohres (mm)	20	20	20	13	13	8	20	12	8
Gewichtsanalytisch (*G*) oder volumetrisch (*V*) untersucht	*G*	*V*	*V*	*V*	*V*	*V*	*G*	*V*	*V*
Kohlensäure	3,8	3,6	6,8	7,0	6,5	13,1	3,8	4,2	4,8
Wasser	9,5	9,5	17,6	13,1	12,3	7,7	14,9	16,0	15,9
Kohlenoxyd	15,3	15,6	4,5	7,9	9,5	5,0	10,2	8,8	7,1
Kohlenwasserstoffe . . .	0,8	1,3	Spur	Spur	Spur	0,6	Spur	Spur	Spur
Wasserstoff	9,5	9,4	3,9	5,4	5,8	0,64	10,9	9,3	7,7
Stickstoff	61,1	60,6	67,2	66,2	65,6	73,1	60,3	62,0	64,4

[1]) Chem. Centr. 1892a, 727. — [2]) JB. f. 1886, 2009. — [3]) Chem. News 66, 139. — [4]) Daselbst, S. 160 (Corresp.). — [5]) Daselbst, S. 295. — [6]) Chem. Soc. J. 61, 204. — [7]) JB. f. 1891, 2790 f.

zwischen den zwei Flammen befindlichen Gase $\frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H_2} = 4,0$ ist. Vorstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung der Gase wieder.

A. Smithells[1]) schrieb einen Aufsatz rein speculativen Inhaltes über die *Structur der leuchtenden Flamme*, in welchem Er zunächst die Ansichten Davy's („On the Safety Lamp for Coal Miners, with some Researches on Flame“, 1818) über diesen Gegenstand wiedergab und dann die Meinung aussprach, dafs das Leuchten der Flamme nicht in Folge der theilweisen Verbrennung der Kohlenwasserstoffe, sondern durch die Zersetzung derselben mittelst der Wärme und die hierdurch erfolgende Abscheidung von Kohlenstoff bedingt sei.

V. B. Lewes[2]) hat eingehende Versuche über die *Leuchtkraft der Kohlengasflammen* gemacht. Danach spielt in diesen Flammen das durch eindringende Luft bei unvollständiger Verbrennung der Kohlenwasserstoffe entstandene *Acetylen* eine wichtige Rolle, indem es durch die Wärme der heifseren Stellen der Flamme unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt wird und letzterer in glühendem Zustande das Leuchten der Flamme bedingt. Die an verschiedenen Stellen derselben abgesaugten Gase enthielten in der Richtung gegen die Flammenspitze zunächst wachsende, dann aber fallende Mengen von Acetylen. Die Temperaturverhältnisse in leuchtenden und entleuchteten Flammen wurden auf thermoelektrischem Wege gemessen und hierbei Folgendes gefunden:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Das Entleuchten der Flamme wird bewirkt: 1. Durch die chemische Activität des Sauerstoffs, welcher die Kohlenwasserstoffe verbrennt, ehe sie Acetylen bilden können; 2. durch die verdünnende Wirkung des Stickstoffs der Luft, welcher die Zersetzungstemperatur der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erhöht; 3. durch den kühlenden Einflufs der Luft. In einer normalen

---

1) Chem. Soc. J. 61, 217. — 2) Daselbst, S. 322; Chem. News **65**, 112, 125; **66**, 99; Pharm. J. Trans. [3] 22, 904.

Punkt der Flamme	Entleuchtete Flamme durch			Leuchtende Bunsenflamme
	Luft	Stickstoff	Kohlensäure	
1/2 Zoll über dem Brenner	54°	30°	35°	135°
1 1/2 „ „ „ „	175	111	70	421
Spitze des inneren Kegels	1090	444	393	913
Centrum des äufseren Kegels . .	1533	999	770	1328
Spitze des äufseren Kegels . . .	1175	1151	951	728
Seite des äufseren Kegels in gleicher Höhe mit der Spitze des inneren Kegels	1333	1236	970	1236

Bunsenflamme sind Sauerstoff und Stickstoff von gleichem Einflufs auf die Entleuchtung; bei gesteigertem Luftzutritt überwiegt jedoch der Oxydationsprocefs und der Stickstoff besitzt dann keinen Einflufs.

H. Bunte[1]) hat Versuche über den *Einflufs der Luftveränderung auf die Leuchtkraft der Flammen* ausgeführt. Es ergab sich für die Wirkung des Wasserdampfes erst bei 90 Proc. (und 24°) relativer Feuchtigkeit eine Abnahme der Leuchtkraft auf 12 Proc. Bei Kohlensäure wurde das Verhalten von Luft mit einem Gehalt von 1 bis 5 Proc. daran untersucht; es ergab sich bei einem Betrage von 5,11 Proc. eine Abnahme der Leuchtkraft um 36,6 Proc.

G. E. Davis[2]) untersuchte die *Leuchtkraft von Kohlengas* und verwendete hierbei ein von Ihm construirtes *Photometer* Bei der Untersuchung des *Leuchtgases* von Salford fand Er, dafs die Leuchtkraft des der Rohrleitung in einiger Entfernung vom Gaswerke entnommenen Productes geringer ist, als jene des im Gaswerke selbst entnommenen Gases. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in der Beimengung von Luft zu suchen sein. Um ein richtiges Urtheil zu bekommen, soll man daher stets das zu prüfende Leuchtgas an von dem Gaswerke entfernten Punkten dem Rohrnetze entnehmen.

---

1) Ann. Phys. Beibl. 16, 209. — 2) Chem. Soc. Ind. J. 11, 412.

F. Clowes[1]) berichtete über die *Anwendung einer Wasserstoffflamme in einer gewöhnlichen Sicherheitslampe zur Entdeckung und Messung von Grubengas.* Basirend auf der Beobachtung, dafs eine nichtleuchtende Flamme in einer Grubengas enthaltenden Atmosphäre einen mehr oder weniger hohen, bläulichen Lichtkegel oberhalb der Spitze zeigt, construirte Er eine *Benzolinlampe*, in welche aus einem Reservoir Wasserstoff mittelst eines dünnen Röhrchens einströmt. Zur Prüfung eines Gasgemisches öffnet man die Wasserstoffzufuhr und dreht die Benzolinlampe ganz herab. Ist der Gehalt an Grubengas 0,25 Proc., so entsteht eine leuchtende Hülle von 17 mm Höhe; bei einem solchen der Atmosphäre an 3 Proc. Methan erreicht die Hülle eine Höhe von 52 mm. — Derselbe[2]) hat auch über *die Anwendung* Seiner *Sicherheitslampe zur Entdeckung von Benzolindampf und anderen brennbaren Dämpfen in der Luft* berichtet.

H. Kämmerer und T. Oppler[3]) haben das *Verhalten verschiedener Sicherheitslampen* (Benzin-Sicherheitslampe von Friemann und Wolf in Zwickau, Oel-Sicherheitslampe von W. Seipel in Bochum, *Benzinlampe* von Demselben, Benzin-Sicherheitslampe von Gebr. Stern in Essen, *Oellampe* von der gleichen Firma und die grofse und kleine Sicherheitslampe von J. Pintsch in Berlin) gegen explosive Gasgemische untersucht. Diese neuen Lampen besitzen zwischen dem Drahtgewebe und der Flamme einen Glascylinder. Die Leuchtkraft derselben ist gröfser, als jene der Davy-Lampen. Die Verstärkung der Leuchtkraft wird durch Verwendung der Mischungen von Rüböl mit Petroleum oder Benzin bewirkt. Die ersten fünf genannten Lampen besafsen die durchschnittliche Leuchtkraft von 55 Proc. einer Normalkerze (Bunsen); noch gröfser ist diejenige der obigen grofsen Lampe von Pintsch. Die Form und Maschenweite des Drahtkorbes übt einen wesentlichen Einflufs auf die Intensität des Lichtes aus. Zur Prüfung auf das Verhalten gegenüber explosiven Gasgemischen wurde ein eigener *Apparat* benutzt.

---

[1]) Chem. News 65, 193; 66, 91; Lond. R. Soc. Proc. 51, 90. — [2]) Chem. News 65, 211; Lond. R. Soc. Proc. 51, 95. — [3]) Chem. Centr. 1892a, 799.

Das Maximum der Explosivität wiesen die folgenden Gasgemische auf: Aether: Luft = 1:15; Benzin: Luft = 1:16,25; Aceton: Luft = 1:10; Methylalkohol: Luft = 1:7,25; Alkohol: Luft = 1:15; Dawsongas: Luft = 1:25; Wasserstoff: Luft = 1:25; Petroleumäther: Luft = 1:23,5; Schwefelkohlenstoff: Luft = 1:7,5. Mit Ausnahme des Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Luft, welches bei allen Lampen aufserhalb derselben zur Explosion kam, wurden für die übrigen Gasgemische folgende Resultate erhalten: 1. Sind der Luft nur geringe Mengen des Dampfes beigemischt, so verlängert sich die Flamme um einige Millimeter und wird spitzer. Hierbei zeigten sich die Flammen der Benzinlampen empfindlicher, als diejenigen der Oellampen. 2. Sind der Luft gröfsere Mengen des Dampfes beigemischt, so wird die Verlängerung der Flamme bedeutender. Dieselbe wird unruhig und steigt über den Rand des Drahtnetzes hinaus bis an den Deckel des Drahtkorbes. Die derartig verlängerte Flamme ist gekrümmt, im oberen Theile roth und rufst etwas. 3. Sind die Volumverhältnisse zwischen Luft und dem Dampfe derart, dafs der vorhandene Sauerstoff eben noch hinreicht, um den gegebenen Dampf zu verbrennen (die Explosionskraft ist dann am gröfsten), so treten in rascher Folge die unter 2. beschriebenen Erscheinungen auf; es entzündet sich innerhalb des Drahtnetzes das zu den Maschen desselben eintretende Gasgemenge und bildet eine Aureole. Die eigentliche Flamme der Lampe verlöscht, während das Gasgemenge innerhalb des Drahtnetzes an der Wand desselben noch einige Zeit lang fortbrennt. 4. Ist von den brennbaren Dämpfen der Luft mehr beigemengt, als der restirende Sauerstoff zu verbrennen vermag, so treten die unter 3. aufgeführten Erscheinungen auf, doch verlöschen die gebildeten Aureolen schon nach kurzer Zeit. Die Aureole hielt sich bei Oellampen länger als bei Benzinlampen. Alle Lampen, mit Ausnahme der grofsen Pintschlampe, hatten sich als wahre Sicherheitslampen bewährt. Zur Darstellung von Drahtnetzen für solche Lampen soll man zum Einschlag starke, steife, und als Kette dicke, weiche Drähte benutzen.

F. Clowes[1]) beschrieb einen *Apparat zur Prüfung der Sicherheitslampen auf ihre Empfindlichkeit.*

F. Parmentier[2]) hat die Bedingungen untersucht, unter welchen metallisches Platin, das auf einem Bunsen'schen oder Berthelot'schen Brenner erhitzt worden war, nach dem Auslöschen der Flamme, Abkühlen bis zur dunklen Rothgluth und Wiederöffnen der Gaszuführung abermals zum Erglühen gebracht, das ausströmende Leuchtgas wieder zu entflammen im Stande ist (*Lampe ohne Flamme* von Davy). Er fand, dafs jedes Platin die Entflammung bewirken kann, und dafs, wenn eine solche nicht eintritt, die verschiedene Abkühlung, die Leitungsfähigkeit, die Ausstrahlung oder der Contact mit der umgebenden Luft der Gegenstände daran Schuld trage.

C. Engler[3]) vertheidigte in einem Vortrage die *Theorie der Bildung von Erdöl aus thierischen Resten*[4]) und theilte mit, dafs es neuerdings auch gelungen ist, Paraffin aus Thrandrucköl zu isoliren.

C. Ochsenius[5]) legte in einem längeren Aufsatze Seine Ansichten über die *Entstehung des Erdöles* dar. Danach geht die Bildung desselben durch plötzliches Absterben einer üppigen Meeresfauna oder -flora durch Mutterlaugenergüsse unter einer Decke von mineralischem Detritus vor sich. Die Ansicht über den animalischen Ursprung des Erdöles findet sich schon von Murchison im Jahre 1830 angedeutet, während bereits Bronn im Jahre 1843 der Mitwirkung der Alkalien bei der Zersetzung von Leichen erwähnt. — H. Höfer[6]) machte hierzu die Priorität der Erdöltheorie betreffende Bemerkungen, worauf C. Ochsenius[7]) eine Erwiderung schrieb.

H. Erdmann[8]) schrieb eine *Monographie über das kaukasische Erdöl.*

A. Leproux[9]) schrieb über den gegenwärtigen Stand der *Naphta-Industrie auf der Halbinsel Apschéron.*

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 51, 87. — [2]) Compt. rend. 114, 744. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 608. — [4]) JB. f. 1888, 2839. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 1180. — [6]) Daselbst, S. 1859. — [7]) Daselbst, S. 1923. — [8]) Zeitschr. f. Naturwissenschaften 65, Heft I., S. 31. — [9]) Ann. min. [9] 2, 117.

L. Weinstein[1]) beschrieb das Vorkommen und die Eigenschaften des *Erdöles in Peru*. Das Erdöl kommt dortselbst am Gestade des Stillen Oceans vor; die Bohrungen haben nur Sedimentärgestein aufgeschlossen. Süſses Wasser fehlt in diesen Gegenden vollständig; die zu Tage tretenden Wässer sind reich an Chlornatrium und Magnesiumsalzen und enthalten auch Jod. Nach Salathé besteht das Erdöl aus 84,9 Proc. Kohlenstoff, 13,7 Proc. Wasserstoff und 1,4 Proc. Sauerstoff; bei —30° setzt es keinerlei feste Bestandtheile ab. Die fractionirte Destillation des Erdöles von Zorritos (Peru) ergab 23 bis 37,25 Vol.-Proc. leichte und 33,75 bis 36 Vol.-Proc. bei 150 bis 290° siedende Oele. Auch eine Destillation dieses Oeles nach Bourgognon (Destillation von 300 ccm Rohöl in einer Retorte, Auffangen des Destillates von 15 zu 15 ccm und Notiren des Thermometerstandes beim Wechseln der Vorlage) wurde ausgeführt und die Dichten der einzelnen Fractionen bestimmt. Die weitere Untersuchung ergab, daſs das peruanische Erdöl ebenfalls im Wesentlichen aus Paraffinen, Hexahydrüren der Benzolkohlenwasserstoffe und aromatischen Kohlenwasserstoffen (letztere zwei Classen vorwiegend) besteht. Das in Peru aus dem Erdöl erzeugte *Kerosen* besitzt die Dichte 0,824 und den Entflammungspunkt (Abel test, englischer Apparat) von 33,9°; die Hauptmenge (82,5 Vol.-Proc.) davon destillirt zwischen 150 bis 280°.

Ein längerer Bericht von Thede[2]) über *Neuerungen in der Paraffin- und Mineralöl-Industrie* (Braunkohlendestillation) enthielt, auſser der Besprechung der durch die Benutzung der abgehenden Gase als Feuerungsmateriel sich ergebenden Vortheile, noch die Beschreibung von Key's *Druckdestillationsapparat* zur Ueberführung der schweren Oele in leichtere, der *Forsunka-Feuerungen* von Joganson, Lawrow, Schuchoff, Dander u. A. und des *Paraffin-Extractionsapparates* von Schliephacke, sowie endlich die Verwendung von Thon zur *Entfärbung von Paraffin* nach dem Vorschlage von Vehrig nebst der *Entschwefelung der Mineralöle* durch Schütteln mit Spiritus nach den Angaben von

[1]) Chemikerzeit. 1892, 795. — [2]) Daselbst, S. 1150.

Straub. Rosenthal ist es gelungen, aus dem *Braunkohlentheer Phenol* und *Pyridin* abzuscheiden.

F. Fuchs[1]) besprach in einem Aufsatze die Construction und Nützlichkeit der *Vorwärmer bei der Petroleumdestillation* mit Rücksicht auf die vorgekommenen Brände und Explosionen.

R. Kifsling[2]) machte den Vorschlag, die *Prüfung sogenannter „hochtestiger“ Leuchtöle (Sicherheitsöle) auf ihre Entflammbarkeit* ebenfalls in dem amtlichen Abel'schen Petroleumprober vorzunehmen, hierbei das Wasserbad auf entsprechend höhere Temperatur zu erhitzen und einen bis etwa 100° getheilten Thermometer zu verwenden.

D. R. Steuart[3]) hat den *Entflammungspunkt und die Verbrennungswärme von* verschiedenen *schottischen Paraffinölen und von amerikanischen Petroleumsorten*, sowie insbesondere die Aenderungen der Lichtstärke und der Verbrennungswärme während längerer Verbrennungsdauer bestimmt. Auf die in zahlreichen Tabellen zusammengestellten Resultate kann hier nur verwiesen werden.

H. N. Warren[4]) besprach die *Beständigkeit der Petroleumkohlenwasserstoffe*; Er fand, dafs nur Chlorchromsäure Petroleum in Gegenwart von Wasser angreife und dieses dabei in eine wachsartige, bei 400° F. schmelzende Substanz verwandele.

E. Donath[5]) besprach in einem längeren Aufsatze die bisher gemachten Versuche zur *Festmachung und Verseifung des Erdöles*[6]). Er führte auch eigene Versuche der Oxydation von Erdölen in Gegenwart von Alkali mit Luft (bei 120 bis 150°) oder mit Wasserstoffsuperoxyd aus und konnte ebenfalls, wenn auch in geringem Mafse, die Bildung von Säuren neben einer Asphaltirung der Erdölbestandtheile constatiren. Angeregt durch die Mittheilungen von Livache[7]) hat Er auch Versuche über die Fähigkeit des Carnaubawachses, die Löslichkeit des Petroleums in Seifen zu vermitteln, angestellt, konnte hierbei jedoch stets

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 314. — [2]) Daselbst, S. 1070. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 885. — [4]) Chem. News 65, 29. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 590. — [6]) JB. f. 1885, 2094 f. — [7]) JB. f. 1878, 1169.

nur milchige Emulsionen erhalten, die sich allerdings in Alkohol lösten. Endlich fand Er, dafs man Erdöl und sogar Petroleum durch Vermischen mit 18 bis 20 Proc. freier Fettsäuren und nachherige Verseifung mit gesättigter oder concentrirter Natronlauge in Producte überführen kann, welche eine derartige Consistenz besitzen, dafs zu ihrem Transport keine wasserdichten Gefäfse nothwendig sind. Eine nachherige vollständige Trennung des Erdöles oder Petroleums von der Natronseife, selbst auf dem Wege der Destillation, ist kaum durchführbar. Noch consistentere Producte erhält man, wenn man die Menge der verwendeten Fettsäuren erhöht, oder aber indifferente feste Substanzen (Ozokerit, Asphalt, Steinkohlentheerpech) hinzusetzt. — R. Haack[1]) machte zu obiger Publication von E. Donath einige ergänzende Mittheilungen. Danach erwies sich ein Patent von G. Raymaeckers u. Co. auf die Herstellung von löslichem und verseifbarem Erdöl, sowie weicher Mineralseife[2]) als praktisch nicht verwerthbar und mehr oder weniger auf einem Irrthum beruhend. Nach Seinen Versuchen ist die Oxydation des Erdöles mittelst Schwefelsäure und dem Luftsauerstoff immer eine begrenzte. Doch auch nach Zusatz von Oleïn oder fetten Oelen ist eine Verseifung des Mineralöles nicht zu erzielen. Immerhin gelang es Ihm, nach einem bis jetzt nicht angegebenen Verfahren vermittelst Oxydation mit Luftsauerstoff und Sauerstoff entwickelnder Reagentien bis zu 60 Proc. oxydirter Naphtene zu gewinnen. — E. Donath[3]) schrieb hierzu noch einige Bemerkungen.

H. C. Fehrlin[4]) machte auf Grund der Publication von E. Donath[5]) die vorläufige Mittheilung, dafs es Ihm gelungen sei, *verseifbare Oele aus Petroleum* mittelst eines einfachen Verfahrens zu erhalten. Die Oele sind von orangegelber Farbe, riechen schwach nach Fettsäuren und besitzen das specifische Gewicht 0,9. Sie lösen sich etwas in Wasser, besser in Alkohol und sehr leicht in Aether. Im Vacuum destillirt, beginnen sie

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 694. — [2]) In den JB. nicht übergegangen. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 795. — [4]) Daselbst, S. 818. — [5]) Siehe voranstehenden Auszug.

bei 105° zu sieden. Jene, die Hauptmenge bildenden hochsiedenden Producte lassen sich mit Natronlauge zum Theil schon in der Kälte verseifen; sie liefern in Alkohol und Aether leicht lösliche Producte.

R. Haack[1]) hat, angeregt durch die Mittheilung von K. C. Fehrlin[2]), nähere Angaben über Sein Verfahren der *Oxydation und Verseifung des Erdöles* gemacht. Nach Seiner Ansicht sind die bituminösen Rückstände der Schwefelsäurereinigung bereits oxydirte Naphtene, indem sich dieselben zu in Wasser löslichen Alkaliseifen verarbeiten lassen (mit Erdalkalien und Thonerde liefern sie unlösliche Verbindungen). Die Gegenwart von solchen oxydirten Naphtenen erleichtert die weitere Oxydation des Erdöles. Deshalb verwendet man die rohen Erdöldestillate und behandelt sie mit Schwefelsäure nebst Braunstein unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft unter Druck; bei der nachherigen Destillation mittelst überhitzten Dampfes und im Vacuum erhält man 60 bis 80 Proc. Ausbeute an Fractionen, die direct mit concentrirten Alkalien verseifbar sind. Beim Lagern der oxydirten Naphtene scheinen jedoch Veränderungen einzutreten, indem sich solche Producte nicht mehr so leicht und vollständig verseifen lassen, als frisch bereitete. Ein solches Zurückgehen der Verseifbarkeit scheint auch durch Wärme verursacht zu werden. Eine nach diesem Verfahren hergestellte Natronseife besafs eine höhere Waschkraft als gewöhnliche Seifen, hinterliefs keinen Fetthauch und liefs sich in jeder Weise gut verarbeiten.

Auch J. Mullerus[3]) hat Versuche über *Oxydation und Verseifung von Erdölen* ausgeführt. Beim Behandeln derselben mit Sauerstoff entwickelnden Agentien wurde kein brauchbares Resultat erzielt. Am besten gelang die Oxydation durch Einleiten von atmosphärischem Sauerstoff in das auf 120 bis 150° erwärmte Oel. Letzteres wurde hierdurch schliefslich mit Natronlauge vollständig emulsionirbar. Das Erdöl von Baku wurde bei dieser

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1598. — [2]) Siehe voranstehenden Auszug. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1396; vgl. oben.

Behandlung dunkelbraun, trüb und consistenter und schied, mit Natronlauge gekocht, schwarze, asphaltartige Flocken aus. Das Pechelbronner Erdöl dagegen blieb klar, färbte sich nur unbedeutend und bildete auch keine asphaltartigen Substanzen. Die mit Natronlauge entstehenden Emulsionen sind indessen nicht haltbar. Dagegen verseifen sich vegetabilische Oele mit Zusätzen von 15 bis selbst 40 Proc. oxydirtem Mineralöl ohne Anstand und äufsern ihre Gegenwart bei hohem Procentsatz nur durch eine gewisse Fettigkeit der Seife. Die oxydirten Erdöle an und für sich sind demnach nicht verseifbar. Das oxydirte Erdöl reagirt sauer; die saure Reaction verschwindet aber schon beim Beginne der Destillation der Oele. Das bei 182 bis 192° überdestillirende Oel liefs nur sehr schwierig und unvollständig mit Natronlauge sich emulsioniren.

R. Zaloziecki[1]) schrieb eine eingehende Kritik der Ansichten von H. Aschan[2]) über die *Erdölsäuren*, worin Er der Meinung Ausdruck verlieh, dafs diese letzteren keineswegs als Hexahydrüre aromatischer Säuren aufgefafst werden müssen und ihr Carbonsäurecharakter nicht als erwiesen betrachtet werden kann. Die in der Reinigungsschwefelsäure enthaltenen Substanzen bestehen zum gröfsten Theil aus Lactoalkoholen. Letztere liefern bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in Uebereinstimmung mit Hell und Medinger's Befund[3]) neben Essigsäure höhere Fettsäuren. Es erscheint nicht zulässig, die Gesammtmenge der sogenannten *Naphtene* als Hexahydrüre der Benzolkohlenwasserstoffe aufzufassen; dies geht insbesondere aus der in letzterer Zeit bekannt gewordenen Oxydationsfähigkeit der höheren Kohlenwasserstoffe des Erdöles hervor.

H. Kast und G. Lagai[4]) veröffentlichten eine Abhandlung über *Schwefelverbindungen im Erdöl.* Sie haben die Arbeiten von Mabery und Smith[5]) wiederholt, konnten jedoch deren Resultate durchaus nicht bestätigen. Zu Ihren Versuchen ver-

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 905. — [2]) JB. f. 1890, 1791 f.; f. 1891, 1989 f. — [3]) JB. f. 1877, 727. — [4]) Dingl. pol. J. 284, 69. — [5]) JB. f. 1889, 703.

wendeten Sie sowohl elsäfsisches als Ohio-Erdöl. Durch Schwefelsäure wurde aus diesen Oelen nur etwa ein Viertel des Schwefels entfernt. Es gelang Ihnen aber nicht, aus der Reinigungssäure ein Kalksalz zu gewinnen, welches bei der Destillation mit Wasserdampf schwefelhaltige Producte geliefert hätte. Ebensowenig konnten Sie durch Einwirkung von Schwefelsäure auf *Aethylsulfid* eine Sulfosäure erhalten; wohl aber entstand hierbei eine gewisse Menge *Diäthylsulfon*. Wurde ferner Ohio-Oel im Vacuum destillirt, so konnte aus dem unter 150° übergehenden Antheil mit Quecksilberchlorid eine schwefelhaltige Quecksilberchlorid-Doppelverbindung abgeschieden werden, welche indefs keinerlei Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Aethylsulfids oder des Mercaptans besafs. Uebrigens gelang auch mit Quecksilberchlorid keine vollständige Entschwefelung des Oeles.

R. Redwood[1]) beschrieb in ausführlicher Weise die *galizische Petroleum- und Ozokerit-Industrie.*

H. Kast und S. Seidner[2]) haben *in Cylinderölen*, die durch Eindicken (nicht Destilliren) von amerikanischem Roh*erdöl* gewonnen waren, *Erdwachs* aufgefunden. Sie sind in Folge dessen der Ansicht, dafs sich das Erdwachs durch Verdunstung oder Destillation von Erdöl gebildet hat. — R. Zaloziecki[3]) schrieb hierzu eine Bemerkung, in welcher Er die Ansichten von Kast und Seidner kritisirte. Auch Er hat aus einem gelben Rohöl von Klentschany eine erdwachsähnliche Substanz *(Protoparaffin)* mit einem Gemisch von Aethyl- und Amylalkohol abscheiden können. — Kast[4]) schrieb hierauf eine Erwiderung.

Im Chemischen Centralblatt[5]) wurden die Anforderungen mitgetheilt, welche die preufsische Staatsbahnverwaltung an die Beschaffenheit der *Maschinenschmieröle* (Winter- und Sommeröl) stellt.

O. Runge[6]) schrieb über die *Prüfung und Untersuchung der Schmiermaterialien* für Locomotiven und Eisenbahnwagen.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 93. — [2]) Dingl. pol. J. 284, 143. — [3]) Daselbst, S. 252. — [4]) Daselbst, S. 253. — [5]) Chem. Centr. 1892a, 833. — [6]) „Technische Blätter" 24, 1. und 2. Heft, Prag 1892.

Auf Grund Seiner Untersuchungen stellte Er folgende Anforderungen an diese Materialien fest: Das Schmieröl für Locomotiven und Wagen mufs sich vollkommen fett und schlüpfrig anfühlen; bei einer Temperatur von + 20° mufs dasselbe flüssig werden und bei Temperaturschwankungen darf der Flüssigkeitszustand nur mäfsigen Veränderungen unterworfen sein. Das Cylinderöl für Locomotiven mufs sich ebenfalls fett und schlüpfrig anfühlen; dasselbe kann bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig sein, bei einer Temperatur von + 40° mufs dasselbe jedoch in den flüssigen Zustand übergehen. Das Schmieröl für Locomotiven darf bei einer Temperatur unter 180°, jenes für Wagen bei einer solchen von unterhalb 140° noch keine brennbaren Dämpfe entwickeln; das Cylinderöl für Locomotiven darf unter 260° noch keine brennbaren Dämpfe abgeben. Bei allen Oelen darf der Säuregehalt im Maximum 3,5 Säuregrade (Volumprocente) betragen, wobei derselbe auf mafsanalytischem Wege mittelst Normalkali bestimmt wird. Jedes Schmiermaterial darf, acht Tage hindurch ununterbrochen einer Temperatur von 45° ausgesetzt, weder dick werden noch harzen. Alle Schmiermaterialien dürfen keine unlöslichen Beimengungen (Filzhaare, Sand u. s. w.) enthalten. Das specifische Gewicht des Schmieröles für Locomotiven und Wagen bei + 15° mufs sich zwischen 0,880 und 0,940 bewegen.

Oele; Fette; Harze; Gummi; Theerproducte.

H. Schreib[1]) besprach die *Fabrikation von Waschsalz, Seifenpulver u. s. w.* Die meisten derartigen Producte sind Mischungen von Seife mit Soda (meist Krystallsoda). Die Waschpulver sind sehr verschieden zusammengesetzt, viele enthalten Wasserglas neben Seifen. Gute Präparate enthalten 30 bis 35 Proc. Fettsäuren, 30 bis 35 Proc. Soda und 30 bis 40 Proc.

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1858.

Wasser. Das zum Waschen von gebrauchten Clichés und Lettern benutzte „Typenpulver“ enthält neben Fett etwa 10 bis 15 Proc. kaustische Soda. Die „Bleichsoda“ besteht aus etwa 80 Thln. Krystallsoda und 20 Thln. Wasserglas.

W. J. Kinney, W. H. Wenger und F. P. Dunnington[1]) untersuchten vier *Waschpulver*; Sie fanden in denselben in Procenten:

	A.	B.	C.	D.
Natriumcarbonat	45,2	26,9	49,2	46,6
Fettsäuren	26,4	44,0	25,6	25,7
Gebundenes Natron	3,1	3,4	3,5	2,6
Feiner Sand	—	16,3	—	—
Wasser	23,7	8,8	19,1	24,9

C. Micko[2]) berichtete über die *Darstellung von Zink- und Quecksilberseifen.* Nicht die Zinkseifen, wohl aber die Quecksilberseifen geben den Bleiseifen an Consistenz ähnliche Präparate. Zinkoxyd verseift Fette und Oele selbst in der Hitze nur langsam und unvollständig, rascher hingegen in Anwesenheit von 1 bis 2 Proc. Aetzkali; auf letztere Art liefert *Sesamöl* ein kalihaltiges Zinkpräparat von guter Pflasterconsistenz. Die Einwirkung von Zinkoxyd auf die freien Fettsäuren wird durch die Anwesenheit von Wasser sehr gefördert; so erhält man mit Handels*stearin* eine weifse, harte, leicht zu einem feinen schlüpfrigen Pulver zerreibliche Masse, die sich zu Streupulvern oder Cosmeticis verwenden läfst. Am besten erhält man die Zinkseifen durch Fällung der Lösungen von Alkaliseifen mit Zinksulfatlösung. Die Zinkseife zersetzt sich nicht bei Schmelztemperatur und giebt mit allen Fetten, auch Harzen durchsichtige Massen, welche sich zu Pflastern verarbeiten lassen. Es empfiehlt sich, der Zinkseife noch einen Zusatz von 1 Proc. Zinkoxyd zu machen. Als Pflastermassen benutzt man: Res. Damar. 4, Lanolini 16, Sapon. Zinci 80.

Aus einem Berichte von R. Benedikt[3]) über *Neuerungen in der Technologie und Analyse der Fette* konnte Nachstehendes

[1]) Am. Chem. J. 14, 623. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 119. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 650.

entnommen werden: Schmitz und Toenges haben sich ein Verfahren zur *Herstellung oxyfettsaurer Glycerinester* patentiren lassen. — Gripper gab ein schnelles Verfahren zur *Bestimmung der Zusammensetzung von Schmierölen* an, nach welchem der Gehalt eines Gemisches von Mineralöl und fettem Oel an beiden Bestandtheilen aus der Verseifungszahl berechnet werden soll. — Blenkinsop versetzte zur *Herstellung oxydirter Oele* (Firnisse) das Oel vor dem Einblasen von Luft oder Sauerstoff mit einer Manganseife. — Fleury empfahl bei der *Untersuchung von Fetten und Oelen*, die Jodzahl[1]) durch die *Bromzahl* zu ersetzen. — Lewkowitsch bestimmte zur *Ermittelung des Cholesteringehaltes eines Fettes* die Acetylzahl[2]) und die Jodzahl, welche für reines Cholesterin 68,3 beträgt. — Paparelli beschäftigte sich mit der *Prüfung des Olivenöles auf Verfälschungen*. — Coreil's Mittheilungen über den *Nachweis von Harzöl in Leinöl* enthielten aufser der wenig verläfslichen und lästigen Chlorprobe nichts Neues. — Jean hat nunmehr gefunden, dafs es auch unverfälschte, *optisch anormale Butter* giebt. Die Ablenkung nach links wird durch Fütterung mit Leinölkuchen beträchtlich verringert, indem ein Theil der Triglyceride des Leinöles unverändert in die Milch übergeht. Verfälschte Butter mit kleiner Ablenkung hat aber auch kleine Verseifungs- und Reichert'sche Zahlen, während echte, optisch anormale Butter normale Zahlen zeigt. Die Angaben des Oleorefractometers haben nur qualitativen Werth. — Wiley berichtete über eine neue Art von *Butterfälschung*. Ein unter dem Namen „Gilt Edge Butter Compound" verkauftes, aus 30 Proc. Pepsin und 70 Proc. Natriumsulfat bestehendes Präparat befähigt die Butter, ihr gleiches Gewicht Milch aufzunehmen. — Weifs und Dickerson haben Sich die Erzeugung einer *Cocosbutter* patentiren lassen.

Einem Berichte von D. Holde[3]) über *Fortschritte auf dem Gebiete der Fett-, Oel-, Seifen- und Naphta-Industrie* konnte Nachstehendes entnommen werden: Pinette hat *Untersuchungen über Linoleum* ausgeführt, wobei Er übersah, dafs gerade

---

[1]) JB. f. 1884, 1823. — [2]) JB. f. 1887, 2441. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1049.

die in Aether unlöslichen Oxyfettsäuren ein Mafs für die Güte des Materiales abgeben. Reh berichtigte daher diesen Irrthum und theilte auch mit, dafs die besten Linoleumsorten nur 5 bis 6 Proc. Asche enthalten. — Nach Depaire läfst sich durch das Oleorefractometer leicht feststellen, ob *Butter* überhaupt *verfälscht* ist; Ellinger konnte noch 45 Proc. Margarine mit Sicherheit mit dem Refractometer nachweisen. — Smetham hat einen *Extractionsapparat für Fettbestimmung in der Milch* angegeben. — Benedikt empfahl, zur *Fettbestimmung* das schleimige oder stärkemehlhaltige Material mit Gyps zu mischen, und Ganther schlug zum gleichen Zwecke mit Petroleumäther extrahirten Sulfitstoff vor. — Nördlinger empfahl zur *Raffination der fetten Oele* das Vermischen der zu reinigenden Stoffe mit sogenannten *Reinigungsölen*, bestehend aus Mischungen von Metallsalzen höherer Fettsäuren und Oelen; alle schleimigen Theile werden auf diese Weise zu Boden gerissen. — Hartley *entfärbte Leinöle zur Firnifsbereitung*, indem Er sie anfangs mit Manganseife, sodann im Sauerstoff- oder Luftstrome behandelte. — Zur Herstellung von *Seifen aus Petroleum* behandelten Velna und Lagoutte ein Gemisch von Petroleum und Oelsäure mit Kalilauge und Natriumdicarbonat, während Kreutsch und Wald zu gleichem Zwecke Mineralöl und Oleïn mit kaustischer Soda erhitzten. — Merke *wies Petroleum* in gerichtlichen Fällen dadurch *nach*, dafs Er das verdächtige Object mit Aether behandelte, den Rückstand nach dem Verjagen desselben mit concentrirter Schwefelsäure versetzte, wobei nur Petroleum unzersetzt bleibt, dann mit Wasser ausschüttelte und das erstere mit Aether extrahirte. — Veith und Schestopal bestimmten den *Flüssigkeitsgrad der Mineralschmieröle* bei 50° mit dem Engler'schen Apparat[1], indem Sie das ausfliefsende Oel in einem in Wasser von annähernd gleichem Wärmegrade stehenden Mefskolben auffingen. — Semenow besprach die Bedeutung der Beobachtung von Flammpunkt, Zündpunkt und specifischem Gewichte bei der *Destillation der Mineralöle.* — Nach einem im Organ für den

[1]) JB. f. 1885, 2183.

Oel- und Fetthandel (Trier 1892, 1) gemachten Vorschlage sollen zur Herstellung von *consistentem Maschinenfett* Talg, Rüböl nebst Kalk geschmolzen und gekocht, sodann mit Wasser, Paraffinöl und Nitrobenzol vermischt werden. — Nach Werner sollen zur *Reinigung verharzter ätherischer Oele* die Harze zunächst mit Natriumcarbonat neutralisirt, die ätherischen Oele mit Wasserdampf übergetrieben und im Scheidetrichter vom Wasser getrennt werden. Danach wird das gereinigte Oel mit einigen Stangen Kalihydrat auf 50 bis 60° erwärmt und über freier Flamme abdestillirt. — Oliveri hat *Terpentinöl im Citronenöl* durch Beobachtung der Ablenkung der Polarisationsebene nachgewiesen.

R. Kifsling[1]) schrieb zu dem Berichte von D. Holde[2]) über die *Neuerungen in der Mineralöl-Industrie* einige Ergänzungen und Berichtigungen. D. Holde[3]) machte dann in einem Aufsatze Entgegnungen, worauf R. Kifsling[4]) eine Erwiderung schrieb.

An unten stehender Quelle[5]) wurde die *Verfälschung und Verunreinigung der Fette und Oele* einer Besprechung unterzogen.

J. Ronczewski[6]) hat gefunden, dafs man mit Vortheil dunkles *Knochenfett* (aus Pferdeknochen mit Wasserdampf erhalten) *bleichen* kann, wenn man dasselbe im klein gekörnten Zustande in einer etwa 10 cm hohen Schicht der Wirkung der Luft aussetzt und von Zeit zu Zeit umrührt. Der Bleich- und zugleich auch Desodorisirungsprocefs ist nicht vom Lichte abhängig, da derselbe ebensogut im Dunklen verläuft.

C. Häussermann[7]) empfahl, die *Verseifung des Leinöles* auf kaltem Wege mit concentrirter Kalilösung vorzunehmen, wodurch eine grofse Zeitersparnifs erzielt wird.

H. Glafey[8]) beschrieb in eingehender Weise die *Herstellung von Linoleum*, sowie insbesondere die hierbei in Verwendung kommenden Apparate und Maschinen (Maschinen zur Herstellung von gemustertem Linoleum). Aus diesem Berichte ist nur hervor-

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1413. — [2]) Siehe voranstehenden Auszug. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 1518. — [4]) Daselbst, S. 1599. — [5]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 914. — [6]) Chemikerzeit. 1892, 239. — [7]) Chem. Centr. 1892a, 467. — [8]) Dingl. pol. J. 285, 130, 151.

zuheben, daſs man zur Erzielung von lichten, feinen Sorten Linoleum die Korkabfälle nach einem Vorschlage von F. Walton mittelst Salpetersäure bleicht, und man die Oxydation des Leinöles nach Angaben von G. Schüler vortheilhaft mit Chlorkalk, Chromsäure oder Calcium- und Baryumsuperoxyd (für gröbere Sorten auch mit in Kieselguhr vertheilter Salpetersäure) vornimmt.

R. T. Thomson und H. Ballantyne[1]) untersuchten mit Luft *oxydirte Oele* („*Blown*"-*Oils*). Durch die Behandlung mit Luft nahmen das specifische Gewicht, die Menge der freien Säuren, diejenige des zur Neutralisation benöthigten Kalis und die löslichen Säuren zu, während die Menge der unverseifbaren Materie, das Jodabsorptionsvermögen und der Antheil an unlöslichen Säuren abnahm.

J. A. Wilson[2]) beschäftigte Sich mit der *Untersuchung von Türkischrothöl*[3]). Danach geschieht häufig eine Verfälschung des Türkischrothöles mit den Fettsäuren aus billigeren Oelen, insbesondere mit den Säuren des Baumwollsamenöles. In solchen Fällen geben nur alle Einzelbestimmungen (specifisches Gewicht, Verseifungszahl, Erstarrungspunkt der Fettsäuren, Acetylzahl und Jodzahl) zusammengenommen Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Oele. Die specifischen Gewichte der aus mit Ricinusöl erzeugten Türkischrothöle abgeschiedenen Fettsäuren schwanken je nach der angewendeten Schwefelsäuremenge. Das specifische Gewicht der Säuren aus Ricinusöl ist bei 90° 0,892, jenes der Säuren aus Olivenöl 0,851 und dasjenige der Säuren aus Baumwollsamenöl bei der gleichen Temperatur 0,872. Die Säuren aus Baumwollsamenöl schmelzen bei 44°, jene aus Olivenöl bei 40°. Die Jodzahlen und Verseifungszahlen geben wenig Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Türkischrothöle. Bessere Resultate erhält man mit den Acetylzahlen[4]). Letztere sind für die reinen Säuren (I) und für die Türkischrothölfettsäuren (II) folgende:

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 506. — [2]) Daselbst, S. 495. — [3]) JB. f. 1887, 2683. — [4]) Daselbst, S. 2441.

	Ricinusöl	Baumwollsamenöl	Olivenöl
I	155	21	36
II	138,7 bis 143,4	53,0	106,3

Auch müssen die Erstarrungs- und Schmelzpunkte der Säuren vor und nach der Acetylirung zur Controle herangezogen werden.

Im Moniteur scientifique [1]) wurden die Arbeiten von P. Juillard [2]), Scheurer-Kestner [3]) und A. Wilson [4]) über die *Türkischrothöle* wiedergegeben.

Einem Artikel in Dingler's Journal über *Neuerungen in der Industrie der Fette, Oele, Mineralöle u. s. w.* [5]) konnte nur Nachstehendes entnommen werden: Nach „Der Seifenfabrikant" eignet sich die *Autoclavenverseifung* bei Fetten, die viel freie Säure enthalten und einer Destillation bedürfen, nicht besonders; dagegen ist sie empfehlenswerth, wenn man sie mit einer Versäuerung in Verbindung bringt, bei der die letzten Neutralfettreste verseift werden, ohne dafs die Fettsäuren die Fehler der directen Schwefelsäureverseifung zeigen. — Nach der „Deutschen Färber-Zeitung" ist *Balata* der verdickte, kautschukartige Milchsaft des in Guyana vorkommenden *Sternapfelbaumes* (Bullet-tree). Balata wird bei 49° knetbar und schmilzt bei 149°; sie ist in Benzin wie Schwefelkohlenstoff löslich und übertrifft die Guttapercha in Folge ihrer physikalischen Eigenschaften. Sie besitzt eine gröfsere Elasticität und ist weniger den Einflüssen der Temperatur, sowie besonders im geringeren Mafse der Zerstörung an Licht und Luft unterworfen.

H. Müller [6]) beschrieb die *Herstellung und Eigenschaften der* für Malereizwecke dienenden *Firnisse* und sprach Sich warm für die Verwendung von Benzinen als Lösungsmittel der Harze aus.

Einem Berichte von J. Friedländer [7]) über die *Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Firnifsfabrikation* konnte Nachstehendes entnommen werden: A. Grittner gab eine *Be-*

---

1) Monit. scientif. [4] 6a, 98. — 2) JB. f. 1890, 2861. — 3) JB. f. 1891, 2798 f. — 4) Daselbst, S. 2799. — 5) Dingl. pol. J. 285, 164. — 6) Chem. Soc. Ind. J. 11, 250 (Ausz.). — 7) Chemikerzeit. 1892, 1199.

stimmungsmethode von Mineralölen in fetten Oelen an. — Zum gleichen Zwecke schlug H. Gripper die Bestimmung der Verseifungszahl durch Titration vor. — Kunt *raffinirte Baumwollsamenöl* und ähnliche Oele, indem Er das Oel mit Wasser in einer Centrifuge mischte, darauf $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Proc. Aetznatron und 1 Proc. Kochsalz hinzusetzte und auf 110° F. erhitzte. Das Oel wird dann von dem Niederschlage decantirt, nochmals mit Alkali und Salz behandelt, sowie wieder decantirt. Der Niederschlag enthält Seife, welche in der Centrifuge abgeschieden werden kann, wobei ein harziger Farbstoff hinterbleibt. — Gray *raffinirte Leinöl* gleichfalls mit Aetznatron und Kochsalz, jedoch in der Kälte. — Grand's Verfahren unterscheidet sich vom Vorhergehenden nur in der Manipulation. — Hagemann *reinigte und entwässerte Fette und Oele* mittelst hochconcentrirter Alkalicarbonatlösung und einem indifferenten Gase. — Köllner hat einen *Apparat zum Reinigen von dickflüssigen Oelen* construirt. — Stern empfahl zur *Entfärbung von Mineralölen und fetten Oelen* die Verwendung von reiner Kieselsäure. — A. Sommer hat ein *neues Oel* (als Ersatz von *Leinöl*) durch Sulfochlorirung eines Gemisches von *Thran* und Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum oder Benzin, hergestellt. Diesem Präparate kann Terpentinöl oder eine Manganseife beigemischt werden. — Friedberg machte Studien über *Copalharz*; Er fand, dafs die geeigneteste Temperatur, um Copal zu schmelzen, 182° ist, wobei das Harz eine theilweise Zersetzung erleidet, um sich in kaltem oder warmem Terpentinöl lösen zu können. Copal löst sich sehr leicht in Anilin und seinen Homologen, in Nitrobenzol und Chloroform. Copal besteht wahrscheinlich aus einem Terpen, einem leicht oxydirbaren Kohlenwasserstoff und einer mit der Abiëtinsäure homologen, amorphen, glasharten Säure. — Um schwer lösliche, *gebleichte Schellacksorten* zu lösen, soll man nach dem „Decorationsmaler“ das gepulverte Präparat mit Aether benetzen und so lange im Aetherdampfe liegen lassen, bis es anfängt gelatinös aufzuquellen. So präparirter Schellack löst sich leicht in Alkohol auf. — Twitchell gab ein Verfahren an, um *Harze in Oelen nachzuweisen*. Dasselbe basirt auf der Thatsache, dafs Fettsäuren in einer Lösung von absolutem

Alkohol durch Einleiten von Salzsäuregas esterificirt werden, die Harzsäuren jedoch nicht. — Wilson bestätigte die Brauchbarkeit voriger Methode. — Thorne und die Brin's Oxygen Company stellten *trocknende Oele* oder *oxydirte Oele* durch Behandeln der fetten Oele mit Sauerstoff in einem mit Dampf geheizten Apparate her. — Graf u. Co. erzeugten *Ozonöl* durch Einleiten von Ozon in fette Oele. — Fahrion beschrieb eine *Bestimmungsmethode des Oxydationsgrades eines Leinölfirnisses*, welche auf der Thatsache beruht, dafs die aus ungesättigten Fettsäuren erhältlichen Oxyfettsäuren in Petroleumäther unlöslich sind und sich hierin von den oxydirten gesättigten Fettsäuren und sonstigen Oxydationsproducten unterscheiden. — Livache untersuchte das *Linoxin* von Neuem und zwar unter Berücksichtigung des Verhaltens desselben gegen verschiedene Lösungsmittel. — G. Buchner hat den „*Zapon-Lack*“ untersucht, wobei Er fand, dafs dieser Lack eine Auflösung von Celluloid in einem Gemische von Amylacetat und Aceton ist.

O. M. Meifsel [1]) erhielt einen *gegen Hitze widerstandsfähigen Lackfirnifs*, indem Er feste *Fette* (Talg, Knochenfett, Palmkernfett, Cocosfett) oder feste *Fettsäuren* (Stearinsäure, Palmitinsäure und Gemenge derselben) bei einer Temperatur von 250 bis 300° der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterwarf, bis der zähflüssig gewordene Blaseninhalt von Fettsäuren befreit war. Dieser Rückstand wurde dann, mit Bleimennige und etwas Bleiglätte vermischt, einige Zeit mit auf 400 bis 500° erhitztem Wasserdampf behandelt und nach dem Abkühlen auf 150 bis 200° in Steinöl gelöst. Dieser Lack trocknet hart und mit glänzender Oberfläche ein; er widersteht einer Temperatur von über 500° trockener und 250° nasser Hitze.

S. Rideal [2]) hat eine Anzahl *indischer Gummisorten* bekannter Herkunft untersucht, sowie die Feuchtigkeit, Asche, Viscosität, das specifische Gewicht, den Stickstoffgehalt, die Farbe, den Geruch, die Löslichkeit und Adhäsionskraft derselben be-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 354 (D. R.-P. 59034). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 403.

stimmt. 10procentige Lösungen dieser Gummisorten zeigen auch folgendes Verhalten: 1. Beim Erwärmen mit einer gleichen Menge Normal-Sodalösung werden die Lösungen der *Gummis* von Acacia farnesina und Acacia arabica nicht dunkler, die Lösungen der Gummis von Acacia modesta, Albizzia amara, Anogeissus latifolia, Buchanania variegata und Terminalia tomentosa gelb, sowie die anderen Gummisorten stark dunkel gefärbt; 2. eine gesättigte Boraxlösung verdickt merklich nur die Emulsionen der Gummis von Anogeissus latifolia, Buchanania latifolia, Odinia wadier und Terminalia tomentosa; 3. Quecksilberchlorid gelatinisirt die Lösungen des Gummis von Buchanania latifolia und präcipitirt jene von Anogeissus latifolia und Terminalia tomentosa; 4. Zinnchlorür giebt keine Reaction mit den Lösungen der Gummis von Acacia ferrugina, Acacia farnesiana, Buchanania latifolia und Odinia wadier. Ammoniumoxalat, basisches Bleiacetat und Alkohol geben mit allen Gummisorten mehr oder weniger starke Niederschläge. Eisenchlorid gelatinirt manche der Acacien-Gummisorten besser, als jene von anderen Bäumen. Spuren von Phosphorsäure wurden in den meisten Gummi-Aschen gefunden.

Aus einem Berichte von C. Heinzerling[1]) über *Neuerungen in der Kautschuk- und Guttapercha-Industrie* konnte Nachstehendes entnommen werden: A. F. Bilderbeck-Gomefs hat vorgeschlagen, die *Entschwefelung der vulcanisirten Abfälle von Gummi und Guttapercha* durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zugleich mit kohlenstoffhaltigem Eisen vorzunehmen. Vor dieser Behandlung sollen die Abfälle mit einer 12procentigen caustischen Alkalilösung gekocht werden. Nach der Entschwefelung trocknet man die Masse und behandelt sie mit Naphta oder Schwefelkohlenstoff. — C. A. Fawsitt[2]) hat Sich ein neues *Vulcanisationsverfahren* patentiren lassen. Danach mischt man zu dem zur Vulcanisation nothwendigen Schwefel ein Metallsalz, das Jod oder Brom enthält. Als zweckdienlichste Salze benutzt man die Jodide oder Bromide des Antimons, Quecksilbers, Zinns, Bleis, Zinks und Wismuths. Auf 100 Thle. Kautschuk nimmt man 2 bis

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1557. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 332.

4 Thle. Schwefel und die gleiche Menge der erwähnten Salze. — W. Mawer stellte Versuche an über den *Einfluſs hoher Temperaturen auf den Isolationswiderstand und die Ladungscapacität von Leitungskabeln*, die unter Verwendung von Kautschuk hergestellt wurden; Er fand, daſs der Isolationswiderstand mit der Temperaturerhöhung bedeutend abnahm, während die Ladungscapacität eine merkwürdige Vermehrung zeigte. — C. Heinzerling und W. Pahl haben eine gröſsere Untersuchung über die fördernden und schädigenden *Einflüsse der üblichen Beimischungen zu Kautschuk und Guttapercha* auf die für die technische Verwendung nothwendigen *Eigenschaften dieser Körper* veröffentlicht. Danach vermindern alle mineralischen und organischen Zumischungen die Elasticität der Weichgummiwaaren; die Mischung mit 10 Proc. *Schwefel* als Vucanisationsmittel zeigt die beste Elasticität. Bei den Hartgummiwaaren wird dagegen die Elasticität durch Harzöl, Colophonium und Judenpech, sowie durch Zinnober und Kalkhydrat nicht nur nicht vermindert, sondern in einigen Fällen sogar erhöht. Das Tragmodul der Weichgummiwaaren wird mehr oder weniger erhöht durch Beimischungen von Pech, Kreide, Schwerspath, Zinkoxyd und besonders durch *Magnesia*. Bei dem Hartgummi wirken die Beimischungen von Zinnober und Magnesia erhöhend auf das Tragmodul, sowie der bei längerer Vulcanisation in gröſserer Menge zugesetzte Schwefel. Alle anderen mineralischen Beimengungen, wie Bleioxyd oder Kalkhydrat, sowie sämmtliche organischen Beimischungen, ausgenommen in gröſseren Mengen zugesetztes Pech, vermindern hingegen sowohl bei den Weichgummi- wie bei den Hartgummiwaaren das Tragmodul. Mineralische Beimischungen, wie Zinkoxyd, Bleioxyd, Kreide, Magnesia, Kalkhydrat, sowie organische Substanzen, wie Pech und Glycerin, erhöhen bei dem Weichgummi dessen Festigkeit. Die Festigkeit des Hartgummis wird erhöht durch Beimengungen gröſserer Quantitäten Judenpech, Harzöl und Colophonium, ferner Kalkhydrat oder Magnesia, falls diese Substanzen in mäſsigen Mengen zugesetzt werden, sowie durch Zusatz von Zinnober. Dagegen vermindern die Beimischungen von Oelkautschuk, Oelsurrogat, Harzöl, Paraffin ganz

bedeutend das Festigkeitsmodul des Weichgummis. Die Mischung von reinem Gummi mit Schwefel ist keineswegs als bestes *Isolationsmittel* anzusehen, denn eine Reihe von Messungen des Gummis mit Metalloxyden, sowie alle organischen Zusätze, insbesondere das Paraffin, geben bezüglich der Isolation ein weit besseres Resultat. Bleioxyd, Zinnober und Magnesia (in gröfseren Mengen) vermindern die Isolationsfähigkeit des Kautschuks; die schlechteste Isolation besitzt das kalt vulcanisirte „Patentgummi". Die Kautschuksorten mit organischen Beimengungen widerstehen der Wärme (130 bis 150°) nicht gut. Gegenüber Säuren sind die Kautschuksorten mit den meisten mineralischen Zusätzen weniger widerstandsfähig als die organische Beimischungen enthaltenden Sorten. Dagegen wird die Widerstandsfähigkeit gegen Oele durch die mineralischen Beimengungen verbessert. Die meisten Kautschuksorten, welche animalische Beimischungen enthalten, werden beim mehrjährigen Lagern hart und brüchig. Auf das Verhalten der Guttapercha gegen chemische Agentien haben die erwähnten Beimischungen keinen nennenswerthen Einflufs ergeben. Reine *Guttapercha* und reine *Balata* sind unzweifelhaft die besten Isolatoren. Durch Beimischung von Zinnober, Kalkhydrat, Harzöl und Colophonium wird die Isolirfähigkeit vermindert, während Judenpech (bis 30 Proc.) keinen bemerkenswerthen Einflufs auf die Isolirfähigkeit der Guttapercha ausübt. Das Tragmodul wird durch Zinnober und Kalkhydrat etwas erhöht, die Elasticitätsgrenze verringert sich jedoch durch diese Zusätze. Das Festigkeitsmodul wird durch Zinnober etwas erhöht, durch Kalkhydrat dagegen vermindert. Durch Harzöl und Colophonium, sowie durch Judenpech wird die Elasticität und das Festigkeitsmodul der Guttapercha kleiner, das Tragmodul hingegen nur unwesentlich erhöht. — Sérullas theilte mit, dafs es Ihm gelungen sei, auf den Malayischen Archipelinseln die *Guttapercha aus den Blättern der Isonandra* herauszuziehen, ohne, wie es dort gebräuchlich ist, die Bäume zu fällen. Das Abschneiden der Blätter soll ohne Nachtheil für die Bäume alle sechs Monate stattfinden können.

H. L. Terry[1]) schrieb kritische Notizen über die *chemische Technologie des Gummi elasticums*, in welchen Er die in den letzten Jahren über den gleichen Gegenstand erschienenen Arbeiten[2]) einer Besprechung unterzog.

H. J. Phillips[3]) untersuchte eine *Kautschuk*matte, welche über neun Jahre im Gebrauch gewesen war. Dieselbe enthielt in 100 Thln.: 0,50 Feuchtigkeit, 1,38 Kieselsäure, 0,70 Eisenoxyd und Thonerde, 3,51 Zinkoxyd, 3,97 Schwefel, 3,74 Baryumsulfat, 31,94 Kreide und 54,26 Kautschuk.

Rawes[4]) machte Mittheilungen über den *Mineralkautschuk*. Derselbe wird aus den sauren Theerrückständen der Mineralölreinigung durch Einkneten von Eisenfeilspänen, Auslaugen mit Wasser und Erhitzen der abgeschiedenen theerigen Massen gewonnen. Erhitzt man diese Massen stärker, so hinterbleibt eine dem Ebonit ähnliche Substanz, welche für elektrotechnische Zwecke verwendet werden und auch als Ersatz für *Papiermaché* dienen kann. Mit 40 Proc. Sägespänen und etwas Kalk vermischt liefert diese Substanz ein gutes Brennmaterial. Eine Lösung derselben in Erdöl oder Naphta kann als Lack für Metalle dienen. Trocken destillirt liefert dieselbe endlich 50 Proc. einer metallischen *Kohle*, die hart und rein ist, sowie die Elektricität gut leitet.

R. A. Fessenden[5]) hat die Einwirkung der *Salpetersäure auf Asphalt und Cellulose* studirt. Asphalt wurde in Chloroform gelöst und die Lösung mit verdünnter Salpetersäure gekocht; nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels nun der Rückstand abermals in Chloroformlösung mit stärkerer Salpetersäure behandelt. Je nach den eingehaltenen Bedingungen wurden mehr oder weniger gefärbte Producte erhalten. Neben einer schwarzen, in Alkohol löslichen, stickstoffhaltigen Substanz hatte sich ein brauner, nur in Chloroform und einigen ätherischen Oelen löslicher Körper gebildet, welcher mit Chloralhydrat eine faden-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 970. — [2]) Vgl. W. Thomson, JB. f. 1890, 2869; Heinzerling, Fawsitt, diesen JB., S. 2892. — [3]) Chem. News 66, 74. — [4]) Chem. Centr. 1892b, 684. — [5]) Chem. News 65, 136.

ziehende Masse lieferte, die beim Verkohlen eine für Glühlampen sehr geeignete *Kohle* hinterliefs. Durch Behandeln von Cellulose mit verdünnter Salpetersäure wurde die *Oxycellulose*[1]) von Crofs und Bewan erhalten, welche sich zur Herstellung photographischer Platten eignet.

W. Hogben[2]) beschrieb die *Eigenschaften und Fabrikation des Celluloids.* Danach wird die nach Hermite's Procefs[3]) gebleichte Baumwolle in möglichst wasserfreiem Zustande mit einem Gemisch von Salpetersäure (spec. Gewicht 1,38 bis 1,45) und Schwefelsäure von 168° Tw. bei 21 bis 32° nitrirt und das Product mit Chlorkalk oder Permanganat gebleicht. Hierauf besprengt man die getrocknete Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Campher und prefst zwischen warmen Walzen. Nach dem Trocknen kann die Masse verarbeitet werden; sie besitzt ein specifisches Gewicht von 1,30 bis 1,45 und ist härter als Horn.

A. Veith[4]) beschrieb in einem Artikel über *Benzinrectification* ausführlich die Einrichtung und die Principien des Heckmannschen *Colonnenapparates.*

E. v. Boyen[5]) hat die *Phenole des Braunkohlentheers* einer eingehenden Untersuchung unterworfen und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: Das bis 225° siedende gereinigte *Kreosot* des Braunkohlentheers besteht aus Carbolsäure, den isomeren Kresolen und dem Kreosol. Der erste Körper hiervon dürfte nicht mehr als 2 Proc. vom Gesammtkreosot betragen. Die isomeren Kresole, etwa 40 Proc. vom gereinigten Gesammtkreosot ausmachend, enthalten etwa 70 Proc. m- und 20 bis 30 Proc. p-Kresol. o-Kresol konnte bisher mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden; jedenfalls können davon nur äufserst geringe Mengen vorhanden sein. Die Menge des Kreosols beträgt etwa 20 Proc. vom gereinigten Gesammtkreosot.

P. Huth[6]) schrieb einen Aufsatz über *Fortschritte in der Braunkohlentheer- und Harzöldestillation, sowie der Erdwachsraffination.* Er hat im Kleinen die Krey'sche Druckdestillation

---

1) JB. f. 1889, 2105, 2106. — 2) Chem. Soc. Ind. J. 11, 222. — 3) JB. f. 1888, 2854. — 4) Dingl. pol. J. 284, 301. — 5) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 675. — 6) Chemikerzeit. 1892, 1184.

mit englischem Shale-coal-Theerölen vom specifischen Gewichte 0,840 bis 0,860 wiederholt, konnte jedoch Oele mit geringerem specifischen Gewichte erhalten; dagegen ergaben die schweren Oele von 0,885 bis 0,900 spec. Gewicht günstige Resultate. In der *Harzöl*destillation werden nunmehr ebenfalls die abgehenden Gase zu Feuerungs- und Beleuchtungszwecken verwendet. In der *Ceresin*fabrikation hat man das ältere Raffinationsverfahren verlassen. Man erhitzt jetzt das Rohwachs über 100°, setzt den nöthigen Procentsatz Schwefelsäure hinzu und steigert unter Umrühren die Temperatur (auf 170 bis 185°), bis sämmtliche Schwefelsäure zersetzt oder verdampft ist. Die resultirende Schmelze wird dann mit Thierkohle oder Blutlaugensalzrückständen entfärbt und in Filterpressen geklärt; den kalkigen Rückstand extrahirt man noch mit Benzin. An Stelle der rauchenden Schwefelsäure kann man auch Schwefelsäureanhydrid mit Vortheil verwenden.

J. C. Chorley und W. Ramsay [2]) haben die *trockene Destillation von Holz* in einem hierfür construirten *Apparate* bei 350 und 500° studirt und die Producte untersucht. Folgende Tabelle giebt die gewonnenen Resultate:

	500°			344°	380°	343°
	Eiche	Buche	Esche	Eiche	Buche	Esche
Gewicht des Holzes (g) . .	167	180	134	181	187	150
Holzkohle, Procente . . .	24,55	25,66	25,37	33,7	34,22	34,36
Destillat, Procente	58,69	59,33	59,70	56,35	53,47	54,00
Durch Kali absorbirte Kohlensäure, Procente . . .	9,58	9,23	9,70	6,40	7,49	8,00
Gasvolum nach Absorption der Kohlensäure (ccm) .	7,000	7,200	6,000	4,000	5,000	4,000
Kohlenoxyd (Procente des Gases) . .	70,77	73,14	73,47	92,25	87,36	84,61
Sauerstoff (Procente des Gases) . .	—	1,02	1,52	—	1,11	1,65
Aethylen (Procente des Gases) . .	1,11	1,49	1,59	—	—	—
Methan (Procente des Gases) . .	14,90	18,71	20,11	2,96	4,15	4,32
Stickstoff (Procente des Gases) . .	13,32	5,64	4,31	4,89	7,38	9,42
Pech, Procente	9,58	11,11	15,67	7,69	7,49	11,33
Essigsäure, Procente . . .	6,13	6,54	5,90	5,58	6,02	5,76
Methylalkohol, Procente .	1,36	6,08	11,17	1,32	5,31	10,75

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 395.

Dieselben[1]) haben in gleicher Weise die *trockene Destillation von Jute* nebst *Baumwolle* vorgenommen und hierbei nachstehende Resultate erhalten:

	Mit kaustischer Soda behandelte Jute		Baumwolle				
	I	II	Roh	Roh	Gereinigt	Gereinigt	Roh
Gewicht (g)	71	73	45	60	67	45	50
Kohle, Procente	28,71	32,87	33,33	30,00	34,33	33,44[2])	33,00
Destillat, Procente	57,70	43,15	53,33	50,00	43,32	51,11	46,00
Kohlensäure, Procente	—	12,33	6,66	9,53	5,22	7,77	11,00
Andere Gase, Procente	—	11,65	6,68	10,47	17,13	6,68	10,00
Gasvolum, (ccm)	3,000	2,500	2,000	2,700	1,500	1,000	3,500
Kohlenoxyd (Procente des Gases)	78,80	85,29	76,92	85,74	54,14	52,46	76,20
Sauerstoff (Procente des Gases)	3,01	1,73	3,66	2,80	8,50	4,73	3,34
Rest (Procente des Gases)	18,19	12,95	19,42	11,46	37,36	43,11	20,46
Theer, Procente	14,78	6,85	—	8,33	9,70	13,33	12,00
Essigsäure, Procente	0,40	1,40	—	2,44	1,75	2,11	1,31
Methylalkohol, Procente	—	10,08	—	—	3,94	10,24	7,07

J. Zeller[3]) hat ein Verfahren zur Herstellung eines *für Klär- und Filtrirzwecke*, sowie *als Farbe und Appreturbestandtheil verwendbaren Stoffes aus Posidonienschiefer* (des schwarzen Jura) angegeben. Danach wird der bituminöse Schiefer in Meilern oder Ofenanlagen entzündet und, sobald die ganze Masse in Gluth gerathen ist, mit Wasser gelöscht. Die erhaltenen Coaks bestehen aus fein vertheilter Kohle, Thon und kohlensaurem Kalk; sie sollen, zerkleinert und gewaschen oder mit Salzsäure behandelt, zu obigem Zwecke in den verschiedensten Industrien Verwendung finden. Auch geben die fein gemahlenen Coaks eine sehr rasch trocknende Farbe, welche zur Wichsefabrikation oder zur Appretur schwarzer Stoffe benutzt werden kann.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 872. — [2]) In der Originalabhandlung steht, wohl in Folge eines Druckfehlers, 3,44. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 49 (D. R.-P. 57 336).

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei (Farbstoffe).

O. Schmidt[1]) hat ein Verfahren zur *Herstellung von Zellstoff* angegeben. Danach wird *Fichtenholz* durch Dämpfen erweicht, die im Behälter enthaltene Luft ausgepumpt und eine kalte schwefligsaure Lösung eingelassen. Zum Zweck des vollständigen Eindringens der Flüssigkeit wird durch die Luftpumpe nun während längerer Zeit der Druck stofsweise erhöht und vermindert, sowie schliefslich unter Abschlufs von Luft gespannter Dampf eingeleitet, welcher die im Behälter befindliche überschüssige Flüssigkeit wieder verdrängt. Nachdem die vollständige Zersetzung der Intercellularsubstanz erfolgt ist, gelangt die Masse in ein Stampfwerk und wird schliefslich in heifsem Wasser bei einem Druck von 2 bis 5 Atmosphären ausgekocht.

J. Lifschütz, E. Börnstein, sowie die Firma Landshoff und Meyer[2]) haben auf die *Darstellung von Zellstoff und Oxalsäure aus Pflanzenfaserstoffen* ein Patent erhalten. Danach wird zerkleinertes Holz mit einem kalten Gemisch von verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Schwefelsäure auf 3 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,18 bis 1,15) übergossen und der Ruhe überlassen. Nachdem die Entwickelung nitroser Dämpfe nachgelassen hat, wird die saure Flüssigkeit abgelassen, der Rückstand mit Wasser gewaschen und zur Gewinnung von reinem Zellstoff mit einer alkalischen Lösung bis zur Zerfaserung gekocht. Die saure Flüssigkeit läfst sich so lange zur Herstellung des Reactionsgemisches benutzen, bis die Salpetersäure nahezu verbraucht ist und sich reine Oxalsäure ausscheidet.

A. Harpf[3]) lieferte werthvolle Beiträge zur Kenntnifs der *chemischen Vorgänge beim Sulfitverfahren.* Danach ist es bei der Laugenbereitung unter Verwendung eines aus *Schwefelkies* und

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 563 (D. R.-P. 62376). — [2]) Ber. (Ausz.) 1892, 298 (D. R.-P. 60233). — [3]) Dingl. pol. J. 286, 84, 112.

Zinkblende bestehenden Erzes von Vortheil, dieses Erz nur so weit abzurösten, dafs der Schwefelkies, welcher zuerst verbrennt, zersetzt wird, während die schalenartig geformte Zinkblende noch nicht an der Oxydation theilnimmt; hierdurch ist die Aufarbeitung des Röstproductes als Zinkerz wesentlich erleichtert. Zur Absorption der Gase dient ein näher beschriebener *Laugenthurm*, dessen Functionirung einer eingehenden Besprechung unterworfen wurde. Das specifische Gewicht der erzielten Lauge ist abhängig von ihrem Gehalt an Calcium- (resp. Magnesium-) Monosulfit und freier schwefliger Säure; umgekehrt ergiebt sich das Gesetz, dafs zu den Berechnungen die Zahlen für die gesammte, freie und gebundene schweflige Säure als Functionen der Grädigkeit der Laugen aufgefafst werden können. Aus anderen Versuchen geht hervor, dafs die Menge der Schwefelsäure in der Kochlauge während der ganzen Kochdauer gleich bleibt. In der von einer guten Kochung herrührenden Lauge ist 1. ein geringer Theil des Schwefels in Form von Gyps in der Ablauge vorhanden; 2. ein fernerer Theil findet sich als schweflige Säure, theils frei, theils gebunden, aber in einer Form in der guten Ablauge, dafs er direct mit Jod titrirt werden kann; 3. ein anderer Theil des Schwefels ist ebenfalls in Verbindung mit Sauerstoff in der Lauge enthalten; derselbe kann aber in Form von Schwefeldioxyd nur durch Destilliren mit stärkeren Säuren ausgetrieben und derart bestimmt werden; 4. ein letzter Theil des Schwefels ist als solcher oder vielleicht auch in Verbindung mit Wasserstoff an irgend einen noch unbestimmten organischen Körper gebunden und kann aus der Ablauge durch Erwärmen mit Salzsäure in Form eines fein vertheilten Niederschlages gewonnen werden. Bei regelmäfsiger Kochung fallen 23,5 Proc. Kalk aus und es bleibt der bedeutend gröfsere Theil (76,5 Proc.) in Lösung, und zwar hauptsächlichst als organischsaures, jedenfalls schwefelhaltiges Salz; es ist diese Umwandlung des Calciummonosulfits als der Hauptvorgang des ganzen Processes zu betrachten. Eine theilweise Oxydation (von secundärer Bedeutung) der schwefligen Säure tritt nur während des Anheizens ein; die intensivere Einwirkung der Lauge beginnt jedoch

erst beim eigentlichen Kochen. Möglicher Weise wird hierbei dann die schweflige Säure durch stärker reducirende Substanzen des Holzes selbst reducirt.

Aus einem längeren Bericht von A. Haufsner über *Neuerungen in der Papierfabrikation* [1]), welcher hauptsächlichst die Beschreibung neuer Maschinen und Apparate enthielt, konnte nur Nachstehendes entnommen werden: Die „Refuse Disposal Company" gewann aus dem gesammelten Kehricht durch mechanische Scheidung und Trennung im Luftstrom *Faserstoffe* als *Ersatz der Hadern* für die Papierfabrikation. — Nach Wiesner sollen die *Rindenfasern der* brasilianischen *Pflanzen Sapé*, *Citó* und *Pitá* als Rohstoffe Verwendung finden. — B. J. Beckmann gewann brauchbare *Fasern aus der Torfmasse.* — C. Piefke empfahl zur *Entfernung des Eisens aus dem Wasser* die reichliche Berührung des letzteren mit Luft in einem hierfür construirten *Apparate.* — K. Kellner hat *mit Acetat-*, *Nitrat- oder Sulfatlösungen befeuchtete Fasern der Elektrolyse* unterworfen, wodurch Leinenfasern die Eigenschaften von Baumwollfasern, und umgekehrt Baumwollfasern die Eigenschaften von Leinenfasern erhielten. — Zur *Verwendung von Holzabfällen*, wie Hobel- und Sägespänen, *als Rohstoffe*, sollen dieselben nach Mitscherlich mit concentrirter Sodalösung getränkt und sich selbst überlassen werden; die hart gewordenen Massen werden dann durch Mahlen, Walzen, Kollern zerkleinert und durch Auslaugen von den Salzen befreit. — Salomon und Brüngger verwendeten als *Schutzkruste für* Ihren *Zellstoffkocher Calciummonosulfit.* — Jung und Lindig benutzten zum gleichen Zwecke eine schützende Schicht von *Calciumsilicat* und Calcium-Eisensilicat. — Die „Desoxidized Metal Company" in Bridgeport in Nordamerika benutzte *Zellstoffkocher* aus Bronze (1 Thl. Zinn auf 9 Thle. Kupfer), G. Schumann einen solchen aus Schmiedeeisen mit innerem Kupferschutzmantel und W. O. Comstock einen analogen, mit einer Auskleidung durch eine aus 75 Thln. Blei, 17 Thln. Antimon und 8 Thln. Zinn bestehenden Legirung. — Nach A. S. Nettel soll

---

[1]) Dingl. pol. J. **285**, 145, 225; **286**, 9, 25, 49, 81, 133, 154.

die *Abfalllauge von der Cellulosegewinnung* durch Zusatz von Alkalien, Eindampfen und Calciniren auf *Oxalsäure* und deren Salze verarbeitet werden. — F. C. Alkier schlug vor, aus den *Abfalllaugen der Cellulosedarstellung*, unter Zusatz von Alkalien, Methylalkohol und essigsaure Salze zu gewinnen. — Nach G. Hesse soll das Holz bei der *Cellulosegewinnung* mit Natriumhydrosulfat gekocht und die Abfalllauge zur Herstellung von *Alkohol* und *Zucker* benutzt werden. — Zur *Verhinderung der Algenbildung in den Abwässern der Cellulosefabriken* wurde von Müller der Zusatz von *Chlorzink*, in der „Papierzeitung“ jedoch das Zufügen von *schwefliger Säure* empfohlen. — J. Lifschütz verwendete zur *Gewinnung von Zellstoff* aus Holz eine Mischung von verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure. — M. de Vivier hat zur Herstellung von *Fäden aus Zellstoff* vorgeschlagen, den letzteren in Essigsäure unter Zusatz von etwas Gelatine zu lösen. — Mitscherlich gab ein Verfahren zur *Herstellung verspinnbarer Fasern aus Holz* an, welches auch auf dem Sulfitprocefs beruht. — Nach E. Augé soll das *Eisen* aus den Lösungen *der schwefelsauren Thonerde* durch Zusatz eines Ueberschusses von Thonerde oder eines Thonerdeminerales, Kochen und Abscheidung des Eisenkalialauns entfernt werden. — Um den *Gerbstoffgehalt der Sulfitablaugen* nutzbar zu machen, empfahl Mitscherlich den Zusatz von Leim. Der entstehende *Gerbstoff-Leim* soll wieder zur Leimung des Papieres benutzt werden. — F. J. Homeyer und O. Wolf empfahlen zum *Leimen des Papieres* die *Kieselfluorwasserstoffsäure* oder deren Salze an Stelle der schwefelsauren Thonerde. — K. Kellner hat gefunden, dafs beim *Bleichen des Zellstoffs mit Chlor* der Farbstoff derart verändert wird, dafs er nunmehr in Alkalien löslich ist; darauf baute Er ein *elektrisches Bleichverfahren*. — H. Ermisch stellte ein *Bleichöl* aus Chlorkalklösung, schwerem Paraffin- oder Theeröl und Harzöl her. — L. Schreiner empfahl als *Bleichmittel* ozonisirtes *Terpentinöl*. — R. Nowak erhielt ein *Sicherheitspapier* durch Aufgautschen zweier Papierbahnen auf ein gemustertes Seidengewebe. — K. Schiller erhielt ein *Osmosepapier* durch Zusammengautschen einer Papierbahn mit einem Fasergitter. —

K. Sartorius hat ein sogenanntes *Blechpapier* durch Aufleimen zweier Papierbahnen auf Blech erzeugt. — Zum *Wasserdichtmachen von Papier* empfahl H. E. Bird eine Mischung von 50 bis 60 Proc. Pech, 20 bis 35 Proc. Erdölrückstand („Tailings") und 10 bis 15 Proc. Asphalt. K. Lenz erreichte den gleichen Zweck durch Zusatz von 1 bis 2 Proc. Chromalaun zum Harzleim im Holländer. — Zum *Durchscheinendmachen von Papier* eignet sich nach dem „Moniteur de la papeterie française" am besten eine Mischung von 1 Thl. *Ricinusöl* und 2 Thln. Alkohol. — O. Klette erzeugte *Papierstuck* durch Imprägniren von Pappe mit einer Mischung von Leim, Gyps, Siccativ und Schwefelsäure. — Nach der „Papierzeitung" wird *Chromopapier mit rein weiſsem Anstrich* durch Auftragen eines dünnen Anstriches von *Tragantine* und *Analinweiſs* erzeugt. — Höhnel empfahl zur Untersuchung des das *Papier* zusammensetzenden Fasernmaterials die *Papierschwefelsäure*, welche mittelst 125 Thln. Schwefelsäure der Dichte 1,85 und 15 bis 20 Thln. Wasser hergestellt wird. Bringt man auf das (mit verdünnter Kalilauge gekochte) Papier einen Tropfen Jodlösung, entfernt den Ueberschuſs und giebt dann einen Tropfen Papierschwefelsäure hinzu, so werden Leinen, Hanf und Baumwolle rothviolett bis weinroth, Holz- und Strohzellstoff grau bis graublau, sowie Holzschliff wie alle verholzten Fasern goldgelb bis dunkelgelb gefärbt. — Zum *Nachweis von thierischem Leim* hat R. Hefelmann vorgeschlagen, den Leim von dem Papier abzuziehen, ihn abzuscheiden und mit Natronkalk zu glühen; das Auftreten von Ammoniak zeigt dann die Anwesenheit von thierischem Leim an.

Ein Anonymus[1]) beschrieb die gegenwärtige *Herstellung des Filtrirpapieres.* Bei dieser Fabrikation ist es ein Haupterforderniſs, nahezu chemisch reines Wasser zu benutzen. Das Rohmaterial besteht heutzutage meist aus ungebleichter *Baumwolle*, welche vor der mechanischen Verarbeitung vom Fett und Harz befreit, in 3procentiger reiner Salzsäure 6 bis 8 Stunden lang durchgearbeitet und danach gründlich gewaschen wird. Auch

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 58 (Ausz.).

die Behandlung mit einer 2procentigen Lösung von Salpetersäure an Stelle der Salzsäurebehandlung wird geübt. Die mechanische Verarbeitung des gereinigten Materiales erfordert grofse Vorsicht und besondere Reinlichkeit. Schliefslich müssen noch die mit dem Fabrikationswasser in das Papier eingeführten Mineralstoffe durch Behandeln mit 3procentiger Salzsäure entfernt werden.

W. Herzberg [1]) hat eine neue, sehr einfache *Methode des Nachweises der Harzleimung im Papier* angegeben. Danach wird das Papier einfach mit Aether betropft; bei harzgeleimten Papieren zeigt sich nach dem Verdunsten desselben ein mehr oder weniger deutlicher Harzrand, der im durchfallenden Lichte hell und durchscheinend ist. Rein mit animalischem Leim geleimte Papiere zeigen diese Erscheinung nicht.

Aus einem Berichte von E. v. Hoyer [2]) über *Neuerungen in der Papierfabrikation*, welcher die Geschichte dieser Fabrikation, die Papierprüfung und Normalien, sowie die Neuerungen in den Rohstoffen und der Fabrikation überhaupt behandelte, konnte nur entnommen werden, dafs zum *Nachweis der Harzleimung* (vgl. oben) nach den Mittheilungen der königlichen technischen Versuchsanstalten zu Berlin auf das zu untersuchende Papier 4 bis 6 Tropfen Aether gebracht werden sollen; nach dem Verdunsten bleibt ein stark hervortretender Ring zurück, wenn das Papier mit Harzleimung versehen war. — Ferner ist aus dem Berichte zu entnehmen, dafs man zur Erzielung längerer *Cellulosefasern* nach dem Vorschlage von Schmidt den *Tangensschliff des Holzes* zu verwenden beginnt.

W. N. Hartley hatte die *Ursache der sauren Reaction von Zeichenpapieren* verschiedener Herkunft untersucht und gefunden, dafs dieselbe von etwas freier Schwefelsäure herrühre. P. N. Evans und S. Wirtz [3]) haben dieselben Papiere untersucht mit dem Befund, dafs die saure Reaction von einem basischen Alaun herstamme, welcher dem thierischen Leim als Antisepticum bei-

---

[1]) Chem. Centr. 1892b, 275. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 1339. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 212.

gemengt zu werden pflegt. — Auch C. F. Crofs und E. J. Bevan[1]) haben Sich mit der gleichen Angelegenheit befafst; Diese fanden, dafs die saure Reaction der Zeichenpapiere durch ein basisches Aluminiumsulfat bedingt sei.

J. Persoz[2]) schrieb einen eingehenden Bericht über die Ausstellung im Jahre 1889, in welchem Er die *Fortschritte in der Bleicherei, Färberei, Druckerei und in der Appretur* eingehend besprach.

Crofs und Bevan[3]) schrieben über eine *Reaction auf Lignocellulose* und über die *Theorie des Färbens.* Bringt man danach Lignocellulose *(Jute)* in eine mit Eisenchlorid versetzte *Ferricyankalium*lösung, so nimmt dieselbe die ganze Menge des in der Lösung wahrscheinlich vorhandenen Ferriferricyanids in sich auf (bis 80 Proc.) und verwandelt es in eine Art Berliner Blau. *Gelatine* erzeugt in der gleichen Lösung nur einen grünlich gefärbten Niederlag, ohne dafs dabei eine Reduction einträte. Unter wechselnden Bedingungen scheint die von der Gelatine aufgenommene Menge des Ferriferricyanids constant (20 bis 30 Proc.) zu sein. Zwei Colloïde schlagen sich durch eine Art gegenseitiger Coagulation oder fester Lösung nieder. Die Gegenwart von Hydroxylgruppen mit variablen Functionen bedingt wahrscheinlich die Reduction des Ferriferricyanids in der Lignocellulose.

G. Papasogli[4]) führte eine Untersuchung der *Baumwolle und ihrer Producte* aus. Er fand in:

	Wasser	Oel	Organisches	Mineralstoffe
Gereinigter Baumwolle	11,16	4,80	78,76	5,28 Proc.
Roher Baumwolle	10,88	6,09	77,03	6,00 „

Bei der Untersuchung des Oeles der rohen Baumwolle ergab sich, dafs dasselbe durch Abkühlung in feste Fette und flüssige Oele getrennt werden kann. Das feste Fett schmilzt bei 46°. 100 Thle. des Baumwollöles ergaben nach der Verseifung und Abscheidung mit Mineralsäuren 60,24 Proc. feste Fettsäuren, 30,36 Proc. flüssige Fettsäuren und 9,40 Proc. Glycerin. Das

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 213. — [2]) Monit. scientif. [4] 6b, 469, 642. — [3]) Chem. News 66, 40. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 22, 62 (Ausz.).

feste Fett besteht aus Tripalmitin. Im flüssigen Theile sind eine Fettsäure, die *Baumwollölsäure*, $C_{20}H_{38}O_3$, und eine *Säure* $C_6H_{12}O_3$, welche zugleich Aldehydnatur besitzt, enthalten.

C. F. Seymour Rothwell[1]) hat Versuche über den *Einfluſs des Frostes auf Baumwolle* ausgeführt, welche ergaben, daſs hierdurch eine Schädigung derselben nicht eintritt.

C. O. Weber[2]) untersuchte *Oel- und Eisenflecken im Baumwollzeug*. Es gelang Ihm, dieselben leicht durch Einweichen des Stoffes in eine heiſse Lösung von 1 Thl. Glycerin und 1 Thl. weicher Seife mit 3 Thln. Wasser, Auswinden und Auswaschen nach 20 Stunden zu entfernen.

L. Vignon[3]) hat die *specifischen Gewichte der verschiedenen Textilfasern* mittelst der hydrostatischen Waage in Benzin bei 18° und normalem Feuchtigkeitsgehalt untersucht, sowie folgende Resultate erhalten:

	Spec. Gewicht
Lose Baumwolle	1,50
Baumwollfäden	1,51
Gekämmte Wolle	1,30
Wollfäden	1,30
Französische Seide (grège)	1,33
„ „ (Trame grège)	1,32
„ „ entschält (I. Product)	1,34
„ „ „ (II. Product)	1,34

		Proc.	Spec. Gewicht
Roh-Seide	Ohne Behandlung, Verlust	4,43	1,33
	Mit Tanninbehandlung, Gewinn	47,28	1,37
	Mit Zinnbehandlung, Gewinn	71,70	1,94
	Mit gemischter Behandlung, Gewinn	70,36	1,66
Gekochte Seide	Ohne Behandlung, Verlust	25,72	1,34
	Mit Tanninbehandlung, Verlust	7,04	1,37
	Mit Zinnbehandlung, Gewinn	58,64	2,01
	Mit gemischter Behandlung, Gewinn	32,82	1,60

De Chardonnet[4]) kritisirte obige Untersuchungen von L. Vignon; Er schlug vor, das specifische Gewicht der Textilfasern in einer Lösung von borwolframsaurem Cadmium, ähnlich

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 320. — [2]) Daselbst, S. 495. — [3]) Compt. rend. **114**, 424; Bull. soc. chim. [3] **7**, 247, 249, 655. — [4]) Compt. rend. **114**, 489.

wie man pulverige Substanzen untersucht, zu bestimmen. Die von Ihm gefundenen specifischen Gewichte sind für Grège 1,66 und für gekochte Seide 1,43. — L. Vignon [1]) schrieb hierauf eine Erwiderung, in welcher Er zugleich nachwies, dafs durch das Eintragen der Seide die Lösungen von borwolframsaurem Cadmium an Gehalt verlieren.

E. Knecht und J. Kerschaw [2]) haben die *von Baumwolle* unter wechselnden Bedingungen *absorbirten Mengen Tannin* bestimmt. Die von der Baumwolle aufgenommene Tanninmenge wurde nach Beendigung des Versuches durch Bestimmung der im Bade zurückgebliebenen Quantität Tannin mittelst Kaliumpermanganat ermittelt. Es ergab sich, dafs in heifsen Tanninlösungen die schnellste Absorption stattfindet, dafs mit der Concentration des Bades die Absorption wächst und dafs gelöste fremde Körper die Absorption verringern. Eine vollständige Erschöpfung des Bades gelang nicht. Die von der Baumwolle absorbirte Tanninmenge kann durch heifses Wasser rascher als durch kaltes ihr wieder vollständig entzogen werden. Gefällte Cellulose absorbirt am stärksten, ungebleichte Baumwolle weniger und gebleichte Baumwolle am wenigsten Tannin aus wässerigen Lösungen.

S. Stepanow [3]) verwendete zur *elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeiten* eine mit etwas Kalk versetzte Kochsalzlösung und benutzte hierzu einen von Ihm construirten Zersetzungs*apparat*, bei welchem bleierne Kästen als negative und dünne Platinblätter als positive Elektroden dienten.

Ein längerer Bericht von H. Glafey [4]) über das *Waschen, Bleichen, Färben u. s. w. von Gespinnstfasern, Garnen u. dergl.* enthielt ausschliefslich die Beschreibung neuer *Apparate* und Maschinen.

C. O. Weber [5]) beschrieb ausführlich die *Färberei der Baumwolle in Cops*, wobei Er auch besonders die verschiedenen maschinellen Einrichtungen berücksichtigte.

---

[1]) Compt. rend. **114**, 603. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 129. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 563 (D. R.-P. 61 708). — [4]) Dingl. pol. J. **284**, 25, 97, 130, 174, 269, 292; **285**, 198. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 975.

E. Odernheimer[1]) beschrieb die Methoden zur *Vergoldung und Versilberung von Geweben.* Die besten Resultate zur Präcipitation von Gold erhält man, wenn man als Reductionsmittel Phosphorwasserstoff (aus rothem Phosphor mit alkoholischer Kalilauge bereitet) verwendet. Silber kann auch aus der Lösung seines salpetersauren Salzes mit Tannin niedergeschlagen werden. Zur Herstellung von Dessins auf dem Wege des Druckes wurden auch Recepte angegeben.

G. Saget[2]) hat gefunden, dafs die *Oxycellulose* von G. Witz[3]) von *Tetraazofarbstoffen* gar nicht angefärbt wird. Ein Vergleich von mit Diaminblau 2 B und Methylenblau gefärbten Zeugen ergab, dafs das *Diaminblau* weit empfindlicher gegen Chlorkalklösungen ist, als das *Methylenblau.*

Prud'homme[4]) besprach E. de Haën's Methoden für das von Letzterem (mittelst *Natriumsuperoxyd*[5]) angegebene *Bleichverfahren* für Wolle, Seide und gemischte Gewebe. Dieselben beruhen alle auf der Bildung des bedeutend schwächer wirkenden *Magnesiumsuperoxydes* MgO_2, welches jeweilen im Bleichbade aus Magnesiumsulfat und Natriumsuperoxyd hergestellt wird.

E. Knecht und E. E. Milnes[6]) haben die *Einwirkung von Chlor auf Wolle* studirt. Danach hat trockenes Chlor auf trockene Wolle nahezu gar keinen Einflufs. Dagegen wirkt das Gas in Gegenwart von Feuchtigkeit auf Wolle unter Bildung von Salzsäure und einer gummiartigen, in heifsem Wasser löslichen Substanz ein, welche die substantiven Farbstoffe aus deren Lösungen niederschlägt und grofse Aehnlichkeit mit der *Lanuginsäure*[7]) besitzt. Die von dieser Substanz befreite Wolle enthält keine Spur Chlor. Chlorirte, dann getrocknete und der Luft während mehrerer Stunden ausgesetzte Wolle wird im feuchten Zustande von Jodkalium braun gefärbt. Diese Eigenschaft geht verloren, wenn die Wolle später mit schwefliger Säure oder Natriumdisulfit behandelt wird. — *Brom* wirkt auf Wolle ähnlich ein wie Chlor.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 905 (Ausz.). — [2]) Monit. scientif. [4] 6b, 640. — [3]) JB. f. 1883, 1782 f. — [4]) Monit. scientif. [4] 6b, 495. — [5]) JB. f. 1877, 241; f. 1886, 388 f. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 11, 131. — [7]) JB. f. 1889, 2844 f.

Aus einem Berichte von J. Herzfeld[1]) über *Neuerungen in der Bleicherei und Wäscherei* konnte Nachstehendes entnommen werden: „Le Jacquard" empfahl als neues *Bleichmittel für Wolle*, zu 100 Litern kaltem Wasser 1 Liter flüssige schweflige Säure von 4,5° Bé. und 4 Liter Salzsäure von 20 bis 22° Bé. zuzusetzen, so dafs das Ganze 1° Bé. anzeigt. — Nach H. Koechlin-Baumgartner tränkt man zum *Bleichen die Wolle* mit der Bleichflüssigkeit (Wasserstoffsuperoxyd), der man zum vierten Theile des Volumens kieselsaures Natron von 20° Bé. beigemischt hat. Zum *Bleichen der Tussahseide* giebt man der Wasserstoffsuperoxydlösung einen Zusatz von gebrannter Magnesia mit Seife und läfst die Seide 5 bis 6 Stunden lang darin kochen. — De Haën brachte *zum Bleichen* das *Natriumsuperoxyd*[2]) in Vorschlag. — Das Bleichmittel „*Ozonin*" ist eine Auflösung von Harz in Terpentinöl, welcher man eine Lösung von Aetzkali und Wasserstoffsuperoxyd beigegeben hat. — A. Mahieu empfahl zum *Bäuchen* mit Natronlauge oder Soda sich eines Zusatzes von Theerbenzin oder Toluol zu bedienen. — Frank schlug zum gleichen Zwecke die Verwendung von schweren Mineralölen vor. — Nach Thies und Herzig läfst man beim *Bleichen* das Gewebe vor dem Bäuchen längere Zeit in einer schwachen Säure (Schwefel- oder Salzsäure) liegen und verstärkt deren Wirkung durch einen geringen Zusatz von Flufssäure, worauf man kurze Zeit dämpft. — Lauber wendete das Einlegen der Waare in Säure als erste Verrichtung beim *Bleichprocefs* an. — Nach Thies und Herzig soll man auf dem Gewebe zuerst ein Erdalkali niederschlagen (Magnesia), bevor man die Waare in Alkalilaugen kocht. Hierdurch soll ein energischer Angriff des Alkalis sowie die *Mercerisation der Waare* verhütet werden. — Nach Kellner[3]) werden bei dem *elektrolytischen Bleichverfahren* die Faserstoffe mit dem zu elektrolysirenden Salz (Kochsalz) getränkt und in dünner Schicht zwischen den Elektroden hindurchgeführt. Um einen Chlorverlust zu vermeiden, kann man Soda, Ammoniak, Kalk oder Magnesia hinzusetzen.

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 1233. — [2]) Dieser JB., vorige Seite. — [3]) Daselbst, S. 2902.

F. Breinl und C. Hanofsky[1]) haben eingehende Untersuchungen über die Vorgänge beim *Carbonisiren von Schafwolle mit Chlormagnesium oder Chloraluminium*, sowie die sich für die Praxis daraus ergebenden Winke ausgeführt, und zwar mit folgenden Resultaten: Die Verwendbarkeit des Chlormagnesiums zum Carbonisiren beruht darauf, dafs sich das von den pflanzlichen Beimengungen aufgenommene Salz mit noch vorhandenem Wasser in Magnesia und Chlorwasserstoff zerlegt, welch letzterem die zerstörende Wirkung auf die Pflanzenstoffe zuzuschreiben ist. Das von der Schafwolle aufgenommene Chlormagnesium erleidet bei dem Processe unter normalen Verhältnissen (130 bis 150°) keine Zersetzung, wodurch selbst empfindlichere Farben nicht oder nur wenig leiden. Für die Praxis ergiebt sich, dafs eine Chlormagnesiumlösung von 9° Bé. für alle Fälle ausreichend ist, dafs die zu carbonisirenden Stoffe nach dem Benetzen mit derselben gut zu trocknen und die Carbonisirräume gut zu ventiliren sind. Eine Temperatur des Carbonisirraumes von 140 bis 150° genügt vollständig; bei höheren Temperaturen wird die Wolle angegriffen. Ob eine Behandlung der Waaren mit verdünnter Salzsäure nach dem Carbonisiren vortheilhaft ist oder nicht, läfst sich allgemein nicht entscheiden; es hängt dies von der Menge der zu entfernenden mineralischen Stoffe (also der Menge der gebildeten Magnesia) und von der Natur des Farbstoffes ab, mit dem die Wolle gefärbt ist. Eine Concentration der Chloraluminiumlösung von 7° Bé. ist ausreichend, die pflanzlichen Beimengungen der Schafwolle vollständig zu entfernen. Die zur Carbonisation gefärbter Stoffe verwendete Lösung soll vollständig neutral sein. Bezüglich des Vortrocknens der Waare und der Ventilation der Trockenkammern ist bei Verwendung von Chloraluminium noch mehr Sorgfalt zu verwenden als beim Chlormagnesium. Die Zerstörung der pflanzlichen Stoffe beginnt schon bei 100°, geht aber bei dieser Temperatur nur langsam von statten; dagegen wird die Wolle weniger gelb, als bei Anwendung höherer Temperaturen. Eine vollstän-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 733 (Ausz.).

dige Entfernung des Chloraluminiums nach der Carbonisation ist durch anhaltendes Waschen mit Wasser allein (ohne Soda) wohl möglich, doch sind hierzu bedeutende Mengen von Wasser erforderlich.

O. N. Witt[1]) hielt einen interessanten Vortrag über die *Fortschritte in der Wollfärberei*, in welchem Er speciell die Verwendung der sogenannten *Alizarinfarbstoffe* in der Wollfärberei besprach und das Verdienst der Badischen Anilin- und Sodafabrik, sowie insbesondere jenes des Directors dieser Fabrik H. Brunck um die Einführung der Alizarinfarben in der Wollfärberei hervorhob. — Dies veranlaſste einen Anonymus[2]), kritische Bemerkungen zu machen, auf welche O. N. Witt[3]) eine Erwiderung schrieb.

E. Schunck[4]) berichtete über einige *ältere Farben*, welche sich auf einem hauptsächlich aus Wolle und etwas Leinen bestehenden Gewebstücke befanden, das einem Grabe von Garob in Nieder*ägypten* entstammte. Das Blau bestand aus Indigo, das Grün war ebenfalls unter Mithülfe von Indigo erzeugt worden, das Roth war ein vollendetes Türkischroth, das Marron war ebenfalls mit Krapp erzeugt worden, das Purpur bestand aus innig vermengten rothen und blauen Fäden; das Schwarz endlich war offenbar durch Auffärben von blau gefärbten Fasern mit Krapp erzeugt.

L. Vignon[5]) hat *Fibroïn* aus Seide durch Behandeln der letzteren mit heiſsen Seifenlösungen, Waschen mit Wasser und sehr verdünnter Salzsäure, sowie mit Alkohol abgeschieden; sodann bei der Analyse darin 48,3 Proc. Kohlenstoff, 6,5 Proc. Wasserstoff, 19,2 Proc. Stickstoff und 26 Proc. Sauerstoff gefunden. Das specifische Gewicht des Fibroïns war 1,34, der Aschengehalt desselben 0,01 Proc.; die verwendete Seide enthielt 0,80 Proc. Asche. In concentrirter Salzsäure löst sich das Product in der Kälte rasch auf; die Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links. Aus einer solchen in Salzsäure wird dasselbe

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 142. — [2]) Daselbst, S. 203. — [3]) Daselbst, S. 251. — [4]) Chem. News 66, 254. — [5]) Compt. rend. 115, 613.

durch Alkohol in gelatinöser Form gefällt; getrocknet hat es dann das Aussehen des trockenen Albumins. In diesem Zustande hat es den Seidenglanz verloren, jedoch die Zusammensetzung, das specifische Gewicht, das optische Verhalten und das Anfärbevermögen des ursprünglichen Fibroïns behalten.

E. Hanausek [1]) berichtete über die Resultate der Arbeit von L. Vignon und P. Sisley betreffs *nitrirter Seide* [2]).

M. Kayser und G. Schulz [3]) haben ein Verfahren der *Schutzbeizung für Seide beim Färben von halbseidenen Geweben mit Anilinschwarz* angegeben. Danach wird die Seide in einem gemischten Gewebe durch Beizen in einer heifsen Lösung von Gerbstoffen derart geschützt, dafs nach dem nachfolgenden Färben mit Emeraldin und Entfernen der Gerbsäure durch zweimaliges Behandeln mit heifsen, mit Säure versetzten Lösungen die Seidenfaser wieder völlig entfärbt erscheint. Man kann auch die Seide zunächst in irgend einer Weise färben und die Färbung durch Behandeln mit Gerbstofflösungen vor dem nachfolgenden Einflufs der Anilinschwarzmischung schützen. Für dunklere Farbtöne genügt die Entfernung des Gerbstoffes mit reinem oder alkalischem Wasser.

J. D. Riedel [4]) hat ein Verfahren zur *Gewinnung und Reinigung von Tannin* angegeben. Danach wird das gerbstoffhaltige Material zur Entfernung der Fette, Harze, des Wachses und Chlorophylls continuirlich mit geeigneten Lösungsmitteln (Aether, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, leichtes Harzöl, leichtes Holztheeröl, leichtes Kampferöl, leichtes und schweres Petroleumbenzin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl, leichte Braunkohlentheeröle) extrahirt, dann zum Verdunsten des Lösungsmittels erhitzt und dem Percolationsverfahren mit destillirtem Wasser unterworfen. Das dickflüssige Extract wird durch Dialyse von der Gallussäure und den anderen krystallisirenden Körpern befreit, sowie durch Eindampfen der dialysirten Lösung

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1892, 281 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1891, 2817 f. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 400 (D. R.-P. 61087). — [4]) Daselbst (Ausz.), S. 95 (D. R.-P. 57634).

das Tannin gewonnen. Auch die technischen Tannine und Extracte lassen sich auf dem Wege der Dialyse auf reinere Producte verarbeiten.

V. H. Soxhlet [1]) schrieb einen Aufsatz über das *Tannin und die Tannin-Extracte*, sowie *ihre Verwendung in der Baumwollfärberei*.

v. Schröder und J. Päfsler [2]) haben Studien über die *Gerbstoffabsorption der Haut* unternommen, wonach Sie zu folgenden Resultaten gelangten: Die Haut vermag aus Tanninlösungen Tannin zu absorbiren, dessen Menge vollständig von der Concentration abhängig ist. Es gilt dabei nicht, dafs die Absorptionsmenge in derselben Weise zunimmt, wie die Concentration der Lösungen, sondern es erfolgt nur im Anfange mit steigender Concentration eine Zunahme der absorbirten Tanninmenge bis zu einem Maximum, dann zeigt sich wieder eine Abnahme, welche schliefslich in ein Minimum übergeht, das constant bleibt. Die Resultate der Untersuchung sprechen dafür, dafs man es bei der Aufnahme des Gerbstoffes durch die Blöfse bei der Lohgerbung mit physikalischen Processen zu thun hat. Die Menge des Gerbstoffes, die in Folge von Flächenanziehung auf der Haut niedergeschlagen wird, ist wechselnd und abhängig von der Concentration der Gerbstofflösungen; dabei ist sie aber auch begrenzt. — F. Knapp [3]) schrieb unter dem Titel „*Glossen zur Theorie der Gerberei*“ eine eingehende Kritik der vorstehenden Arbeit.

R. Ruhsam [4]) hat eine gröfsere Anzahl *Degras*-Sorten *untersucht*, sowie hierbei die Jodzahlen, Säurezahlen und Verseifungszahlen der wasserhaltigen Fette sowohl, als der daraus gewonnenen freien unlöslichen Fettsäuren, und die Acetylzahlen der letzteren berücksichtigt. Auch die Mengen des vorhandenen Degrasbildner [5]) wurden bestimmt.

C. Heinzerling [6]) schrieb einen Aufsatz über *Neuerungen auf dem Gebiete der Lederfabrikation*, welchem Nachstehendes

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **11**, 744 (Ausz.). — [2]) Dingl. pol. J. **284**, 256, 283. — [3]) Daselbst **286**, 93. — [4]) Daselbst **285**, 233. — [5]) Vgl. Simand, JB. f. 1891, 2576; Jahoda resp. Fahrion, daselbst, S. 2803. — [6]) Chemikerzeit. **1892**, 1901.

entnommen werden konnte: Gillard, P. Monnet und Cartier haben die Beobachtung gemacht, dafs die rindenartigen Theile der Getreidearten (wie Weizen, Roggen, Mais, Reis), wenn sie gänzlich von Mehl befreit sind, die Eigenschaft haben, die Farbstoffe der Tanninextracte zu fixiren, und basirten hierauf ein Verfahren der *Entfärbung der Gerbstofflösungen.* — Zum gleichen Zwecke soll man nach Delvaux die Tanninauszüge mit Strontian, Strontiumhydroxyd oder -carbonat behandeln oder nach J. Landini die Extracte mit Bleinitrat versetzen. — Fölsing schlug zur *Reinigung der Gerbstofflösungen* vor, dieselben mit Chlornatrium und Oxalsäure zu behandeln, sowie dann der Elektrolyse zu unterwerfen. — Nach S. Kapf wird *Canaigre* (Rumex hymenosepalum) aus Neu - Mexiko und Arizona als *Gerbstoff* empfohlen. Die darin enthaltene Gerbsäure zeigt grofse Aehnlichkeit mit der Catechugerbsäure, nur gegenüber Eisenvitriol verhält sie sich wie Tannin. — H. Kunz beschrieb die *gerbstoffhaltigen Materialien von Chile* (Persea Lingue Nees, Persea Meyeriana Nees, Cryptocarya Peumus, Algaro billa aus Caesalpinieen, Gunnera scabra). — In der deutschen Gerberzeitung wurde die Verwendung des *Glycerins* im Gemenge mit Fett oder Hühnereiweifs *als Lederschmiermittel* empfohlen. Auch Dextringummilösung und Eichenrindenextract sollen zum Mischen mit Glycerin Verwendung finden. — Nach dem *Gerbeverfahren* von Starck und Co. bestreut man die frischen oder nur leicht angegerbten Häute wiederholt mit reinem, trockenem Tannin und verreibt dasselbe mit den Händen. — H. Churchill schlug vor, zum *Gerben* die Häute zunächst mit einem Gemisch aus Seife, Wasser und fettem Oele zu behandeln, sodann der Wirkung einer wässerigen Lösung von Chlornatrium, Schwefelsäure, Gerbstoff (Sumach oder Catechu), Alaun und Glaubersalz zu unterwerfen. — Zur *Entkalkung und Conservirung der Häute* haben H. Bauer und G. Gyiketta die Verwendung der *Bormetallsulfate* (durch Schmelzen von Disulfaten mit Borsäure erhalten) empfohlen. — Das von J. E. Pujos vorgeschlagene *Gerbverfahren* beruht auf der Anwendung gerbsäurehaltiger Brühen, in welchen zunächst alle Gerbsäure an Ammoniak gebunden und darauf durch Zer-

legen des Ammoniumsalzes mit Schwefelsäure wieder frei gemacht worden ist. — Nach S. Thorn soll zum *Gerben* an Stelle von Gerbstoff *Albumin* verwendet werden. — S. Sadlon besprach die Vortheile der Verwendung von *Schwefelarsen in der Gerberei.* — E. Shaw schrieb eine Abhandlung über das *Vorarbeiten und Färben des Leders.* — Zum *Färben* von letzterem und gerbstoffhaltigen Stoffen werden nach Kalle und Co. die Materialien mit den Lösungen der Diazokörper behandelt, worauf sich Azofarbstoffe bilden. — Zum *Wasserdichtmachen von Leder* soll man nach einem Vorschlage von L. Kopp 1000 Thle. *Leinöl* mit 15 Thln. *borsaurem Manganoxydul* und 5 Thln. gebranntem Alaun längere Zeit bei schwachem Feuer kochen, sowie mit der erhaltenen Masse die Schuhsohlen mehrere Male bestreichen und der Luft aussetzen. Derart behandeltes Leder mufs dann noch mit einer Auflösung von 1 kg Schellack, 1/4 kg Sandarak, 60 g Mastix, 15 g Campher und 200 g Terpentin in Weingeist getränkt werden. — W. Eitner besprach die *Beschädigung des Leders durch Schimmelbildung* und Mikroorganismen; Er empfahl dem Einfettungsmaterial antiseptisch wirkende Substanzen zuzusetzen. — Derselbe besprach auch die Herstellung des *für Schlagriemen verwendeten Leders.* — A. Knorre empfahl die Verwendung der *Abfälle aus den Kalkwerkstätten der Gerbereien* im getrockneten und zerkleinerten Zustande *als Düngemittel.* — Aufserdem wurden in diesem Aufsatze die *Degràs*-Frage [1]), sowie die verschiedenen *elektrischen Gerbeverfahren* eingehend besprochen.

B. Kohlmann [2]) hat gefunden, dafs *Leder* häufig mit anorganischen und organischen, löslichen Substanzen *beschwert wird,* wobei insbesondere Barytsalze und Zucker in Betracht kommen. Da Tannin resp. Gerbstoffe an und für sich die alkalische Fehling'sche Lösung reduciren, so verfährt man zur Untersuchung auf *Zucker* in der Art, dafs man kalte wässerige Auszüge des Leders bereitet, diese mit Bleiessig zur Entfernung des Gerbstoffes versetzt, aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit

---

[1]) Vgl. JB. f. 1891, 2576. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 16.

Natriumcarbonat fällt und nach dem abermaligen Filtriren (und eventueller Wiederholung des ganzen Vorganges) in der Flüssigkeit den Zucker mit Fehling'scher Lösung oder durch Polarisation bestimmt. Reines, wasserfreies (bei 105° getrocknetes) *Leder* enthält 10 bis 12 Proc. in Wasser lösliche Substanzen, 0,5 bis höchstens 1 Proc. Asche und keine Spur Zucker oder Barytsalze. Er konnte nach diesem Verfahren in der That mehrere sowohl mit Barytsalzen als mit Zucker beschwerte Leder auffinden.

W. Eitner[1]) hielt einen Vortrag über die *Beschwerung von Leder* (vgl. vorige S.). Geschieht diese Beschwerung mit Zucker (Glycose), so erweist sich das Leder sehr hygroskopisch, schimmelt leicht und beginnt zu gähren. Man verhindert dies durch Erhitzen des beschwerten Leders in der Dauer von 6 bis 10 Stunden auf 50 bis 60°. Zum qualitativen Nachweis des *Zuckers* wird nach W. Eitner und J. Meerkatz 1 g fein zerschnittenes Leder mit 10 ccm Wasser fünf Minuten lang ausgezogen; dem Auszug setzt man frisch geglühtes Magnesiumoxyd bis zur Entfärbung hinzu und prüft 2 ccm der filtrirten Lösung mit α-Naphtol und concentrirter Schwefelsäure (nach Molisch)[2]). Quantitativ würde der Zucker nach Kohnstein[3]) zu ermitteln sein. Andere Beschwerungsmittel sind: Bittersalz, Chlorbaryum, sowie besonders eine Mischung von Bittersalz und Glycose. Auch pflegt man das Leder dadurch zu beschweren, dafs man in demselben einen Niederschlag von Baryumsulfat erzeugt. Der Aschengehalt des Leders beträgt höchstens 3 Proc. (vgl. oben); gröfsere Aschenmengen zeigen eine Beschwerung an.

Einem Berichte von O. N. Witt und C. Schmidt über die *Fortschritte der chemischen Technologie der Gespinnstfasern* seit 1889[4]) konnte Nachstehendes entnommen werden: Chardonnet hat Sein[5]) Verfahren zur *Darstellung von Collodiumseide* dadurch verbessert, dafs Er gegenwärtig zur Denitrirung verdünnte Salpetersäure bei 32 bis 35°, oder eine Lösung aus Kaliumsulfo-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1892, 115 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1886, 1971. — [3]) Daselbst, S. 2003. — [4]) Dingl. pol. J. 286, 107, 161. — [5]) JB. f. 1887, 2693; vgl. auch JB. f. 1889, 2840.

carbonat von 36° Bé. verwendet. — D. Dollfus schrieb einen Bericht über den gegenwärtigen Stand der *Seidenindustrie in Frankreich.* — R. Dubois hat *das färbende Princip der gelben Seide* untersucht, wobei Er fand, dafs es aus verschiedenen Farbstoffen besteht, wovon der eine wahrscheinlich mit *Carotin* identisch ist. — P. Richard hat gefunden, dafs sich *Wolle diazotiren* und dann mit Phenolen anfärben läfst. Diese „*Diazowolle*“ verliert beim Liegen in schwachem Ammoniak, oder beim Kochen mit Salzsäure nicht vollständig diese Eigenschaften, wird jedoch dann auch durch Diazonaphtalinchlorid angefärbt. — L. Vignon sowie L. Cassella u. Comp. erhitzten *Pflanzenfasern* mit Chlorcalciumammoniak 6 Stunden lang auf 100°, wodurch dieselben *amidirt* und für Wollfarbstoffe empfänglich werden sollen. — E. Knecht schlug als eine Art von *Carbonisation für gemischte Gewebe* aus Seide und Wolle ein Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 130° vor, wodurch die *Wolle*, nicht aber die Seide angegriffen wird. — Persoz fand, dafs mit 10 procentiger Glycerinlösung getränkte, an der Luft getrocknete *Wolle* derart widerstandsfähig gegen Wärme wird, dafs man sie längere Zeit ohne Schaden auf 130 bis 140° erhitzen kann. — Nach A. Mahien soll in der *Bleiche* bei der Laugenbehandlung Benzin zugefügt werden. — Die Färber-Zeitung 1891 und 1892 gab Recepte zum *Bleichen von Tussahseide* mit Natriumsuperoxyd. — Favre und Braun setzten zum Schutze der *Farben* auf *bedruckten oder gefärbten Stoffen* der Seifenlösung gerbsaure Metalloxyde (Antimon, Zink) hinzu. — Reber und Schmid erzeugten *blaue und schwarze Farben* auf mit Alizarin gefärbten oder bedruckten *Geweben* durch Ueberfärben mit Methylenblau. — V. H. Soxhlet empfahl folgendes *Bleichverfahren für Jutegarn*: Die Garne werden 24 Stunden lang in lauwarmem Wasser eingeweicht, dann 2 Stunden in 10 procentiger Sodalösung gekocht, gut (mit etwas Säure) gespült und später 1/2 Stunde lang auf einem 30° warmen Bade von 5 Proc. Kaliumpermanganat mit 1 Proc. Chlormagnesium unter häufigem Umziehen belassen. Dann wird gut gespült, auf der Centrifuge entwässert, auf ein kaltes Schwefelsäurebad von 2° Bé. gebracht, wiederum gespült und getrocknet. Wollgarne sollen für die Indig-

küpe mit 7 Proc. Permanganat und 1 Proc. Chlormagnesium präparirt werden. — A. Göbels theilte Seine Erfahrungen über die Anwendbarkeit von *Wasserglas in der Färberei und Bleicherei der Baumwolle* mit. — Lauber und Kacowsky verwendeten beim *Bleichen* als erste Operation ein Schwefelsäurebad von 2° Bé., worauf Sie die Waare in Haufen 6 Stunden lang liegen liefsen. — O. N. Witt publicirte Seine *Theorie des Färbeprocesses* [1]) auch an anderer Stelle. — Scheurer-Kestner hat Versuche mit sulfonirten und nichtsulfonirten Antheilen des *Türkischrothöles* ausgeführt, wobei Er fand, dafs erstere mit Alizarinfarben ein Karminroth, letztere damit ein Gelb erzeugen. — Prud'homme benutzte als verbesserte *Brechweinsteinreservage* auf 10 Thle. Verdickung eine Mischung von 3 Thln. Brechweinstein und 2 Thln. Kochsalz. — M. Guédron besprach die sogenannte *„trockene Färberei“ der Seide* mit Lösungen von Fettfarben oder Harzfarben (Fettsäure- oder Harzsäureverbindungen der basischen Farbstoffe) in Benzin. — W. M. Gardner veröffentlichte Studien über die *Anwendung der Congofarben* [2]) *auf Baumwolle.* Danach ist die Benutzung von Kochsalz unter eventuellem Zusatz von etwas Essigsäure oder Soda beim Färben am vortheilhaftesten. Für die meisten Congofarben existirt auch ein maximaler Salzzusatz, bei welchem ein Ausfärben nicht mehr möglich ist. — G. Ulrich besprach die Verwendung der *Nitrosoverbindungen in der Färberei und im Zeugdruck.* Danach zersetzt sich die Lösung des *Naphtolgrüns B* [3]) bei längerem Stehen durch Oxydation. Der Minimalzusatz für völlige Ausnutzung des Farbstoffes im Färbebade ist 2 Proc. Schwefelsäure (nebst 10 Proc. Glaubersalz und 10 Proc. Eisenvitriol) oder 4 Proc. Essigsäure auf $^1/_2$ Proc. Farbstoff bei 80° resp. 100°. — T. Baldensperger hat Versuche mit dem *Diaminschwarz* von Cassella und Co. [4]) ausgeführt und gefunden, dafs m-Diamine sich besonders zur Herstellung eines schönen und intensiven Schwarz mit dem auf der Faser diazotirten Diaminschwarz eignen. — E. Lauber schrieb eine

---

[1]) JB. f. 1890, 2896. — [2]) JB. f. 1884, 1879 f. — [3]) Daselbst, S. 1888. — [4]) JB. f. 1890, 2906.

Abhandlung über das *Türkischroth im Zeugdruck.* — E. Odernheimer hat Untersuchungen über das *Färben und Drucken mit Goldsalzen und die Erzeugung von Goldpurpur* auf der Faser angestellt. Danach hängt die erzielte Farbe auf der Faser von der Wahl des angewendeten Reductionsmittels ab; Hydrochinon giebt ein bläuliches, Oxalsäure ein röthliches Grau. Das Färbevermögen des Goldes ist sehr stark; für ein schönes *Perlgrau* auf 1 kg Halbseidenstoff war nur für ungefähr 12 bis 15 Pfg. an Natriumgoldchlorid erforderlich. Führt man derart grau gefärbte Stoffe unter Druck zwischen heifsen Walzen (100 bis 110°) hindurch, so entsteht ein schönes *Roth* mit metallischem Reflex. Längeres Aussetzen einem Druck mit einem heifsen Eisen verwandelt den Goldpurpur in metallisch glänzendes Gold. — F. Goppelsröder führte auf der Frankfurter elektrotechnischen Ausstellung eine Zusammenstellung der Resultate Seiner Studien über die *Verwendung des elektrischen Stromes in der Färberei* [1]) vor. — M. A. Feer hat gefunden, dafs die *Diazosulfonate* im Gemenge mit Alkaliphenolaten auf der Faser *lichtempfindlich* sind, indem sich unter Einwirkung der Lichtstrahlen Oxyazokörper bilden. — H. Schmid gab eine Methode zur directen *Darstellung von Azofarben* durch Druck *auf dem Gewebe* an. Danach wird der Stoff mit Natriumnitrit imprägnirt und hierauf mit einer Mischung des salzsauren Salzes eines primären aromatischen Amins, mit einem Phenol und freier Säure bedruckt. — Fischesser und Pokorni führten die bei 216° schmelzende *β-Naphtolcarbonsäure* in den directen *Azofarbendruck* ein. — Das *Casanroth* von Gerber und das *Pyronin* von A. Leonhardt und Comp. sind gleiche rothe, basische Farbstoffe, welche durch Oxydation von *Tetramethyl-m-dioxydiphenylmethan* erhalten wurden. — Der unter dem Namen *Benzoflavin* von K. Oehler [2]) in den Handel gebrachte Farbstoff ist ein Diamidophenylacridin und isomer mit dem Phosphin. — Das *Azingrün* von A. Leonhardt und Comp. [3]) entsteht durch Einwirkung von *Nitrosodimethylanilin* auf *Diphenyl-2,6-naphtylendiamin.* —

---

[1]) JB. f. 1889, 2846. — [2]) Daselbst, S. 2859. — [3]) JB. f. 1891, 2833.

Der Farbstoff „*Nigrisine*“ der Société anonyme des matières colorantes de St. Denis [1]) wird durch längeres Kochen einer wässerigen oder alkoholischen, salzsauren Lösung von *Nitrosodimethylanilin* erhalten. — R. Holliday erhielt *durch Reduction von Nitroso- und Dinitrosodioxynaphtalin* mit Hyposulfitlösung *eine Küpe*, in der Wolle grau bis schwarz gefärbt werden kann [2]). — C. Bötsch erhielt mit „*Erica B*“ und „*Erica G*“ (Azofarbstoffe der Berliner Actiengesellschaft, welche sich vom Dehydrothio-m-xylidin ableiten) unter Verwendung von 1 Proc. Farbstoff, 30 Proc. Glaubersalz und $2^1/_2$ Proc. Seife ein schönes und lichtechtes Rosa auf ungebeizter Baumwolle. — Nölting und Herzberg beobachteten eine *Verbesserung der Lichtechtheit der Färbungen* mit basischen Farbstoffen durch Behandeln mit Kupfersulfat. — A. Scheurer hat ebenfalls eingehende Versuche der *Verbesserung der Lichtechtheit von Farbstoffen* durch die Behandlung mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung vorgenommen, wobei Er fand, dafs die Zahl der so zu schützenden Farben eine recht grofse ist. Während des Passirens durch die Kupferschicht wird das Licht wahrscheinlich seiner aktinischen Strahlen beraubt. J. J. Hummel glaubt jedoch, dafs diese Erscheinung in der ausgleichenden Gegenwirkung der oxydirenden Fähigkeiten der Kupferverbindungen gegen die reducirende Wirkung des Lichtes zu suchen sei.

C. O. Weber [3]) besprach eingehend die *Bildung der Farblacke*; Er hat unter Benutzung einer eigenen Titrationsmethode gefunden, dafs alle bis jetzt bekannten basischen Farbstoffe (mit Ausnahme des Chrysoïdins) für das Molekül Farbstoff mehr als 1 Mol. Tannin zur Lackbildung erfordern. Die von jedem solchen Farbstoff benöthigten Mengen Tannin stellte Er in einer Tabelle zusammen.

P. Friedländer [4]) schrieb einen längeren Bericht über die *Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und der dazu gehörigen*

---

[1]) D. R.-P. 49446. — [2]) Vgl. „Essaïne“, JB. f. 1891, 2839. — [3]) Dingl. pol. J. **283**, 158, 183. — [4]) Chemikerzeit. 1892, 1799.

Rohproducte, aus welchem Nachstehendes entnommen werden konnte: Nach Weinberg weicht das *Monoäthyl-o-toluidin* in seinen Farbenreactionen wesentlich von den bisher untersuchten, unbrauchbaren secundären Alkylanilinen ab. Beim *Diäthyl-o-toluidin* versagen die üblichen Reactionen der tertiären aromatischen Basen. — H. Baum[1]) machte Angaben über die *2,7-Naphtalindisulfosäure.* Beim weiteren Sulfuriren geben die 1,6- und die 2,7-Naphtalindisulfosäuren einheitlich die *1,3,6-Naphtalintrisulfosäure*[2]). — E. Täuber gab eine übersichtliche Zusammenstellung der *Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren.* — L. Cassella und Co. haben eine *2,4,8-β-Naphtylamindisulfosäure* neben der *1,4,8-α-Naphtylamindisulfosäure* beim Nitriren und Reduciren von 1,5-Naphtalindisulfosäure, und eine *1,4,7-α-Naphtylamindisulfosäure* beim Sulfuriren von 1,7-Naphtylamin-δ-sulfosäure (Cléve) erhalten[3]). — Kalle und Co.[4]) erhielten *1,2,7-Naphtylamindisulfosäure* beim Erhitzen des Kalksalzes der 1,2,4,7-α-Naphtylamintrisulfosäure mit Wasser auf 230°, welche bei weiterem Erhitzen der freien Säure in die Cléve'sche 1,7-δ-Naphtylaminsulfosäure überging, sowie *1,3-α-Naphtylamin-* und *Naphtolsulfosäure* beim Erhitzen von α-Naphtylamin-ε-disulfosäure. — Nach L. Cassella und Co.[5]) liefert die *1,8-Diamidonaphtalindisulfosäure* mit Diazoverbindungen dunkel gefärbte *Azofarbstoffe.* — K. Oehler[6]) hat gefunden, dafs die 1,8-Diamidonaphtalindisulfosäure beim Erhitzen mit mäfsig verdünnten Säuren in eine *1,8-Amidonaphtoldisulfosäure* übergeht. — Nach F. Bayer und Co.[7]) erhält man eine *1,8-Amidonaphtoldisulfosäure* aus der Amidonaphtalintrisulfosäure durch Schmelzen mit Aetznatron. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[8]) erhielt eine der vorigen isomere *1,8-Amidonaphtoldisulfosäure*, sowie eine *1,8-Amidonaphtolmonosulfosäure* durch Sulfuriren von 1,8-Amidonaphtol. — Dieselbe Firma[9]) beschrieb eine *1,8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure* aus α-Naphtylamindisulfosäure S, sowie deren *Benzoylverbindung.*

---

[1]) D. R.-P. 61 730. — [2]) JB. f. 1887, 2583. — [3]) Patentanmeldungen. — [4]) D. R.-P. 62 634 und 64 979. — [5]) D. R.-P. 63 507. — [6]) Patentanmeldung. — [7]) D. R.-P. 62 368. — [8]) D. R.-P. 62 289. — [9]) D. R.-P. 63 074.

— Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]) haben eine *1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure*, die sogenannte *Chromotropsäure* aus α-Naphtoltrisulfosäure dargestellt. — Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[2]) gewann eine neue *2,3-Amidooxynaphtalinmonosulfosäure* durch Erhitzen von 2,3-Dioxynaphtalinsulfosäure mit Ammoniak. — Nach einer Patentanmeldung der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. liefert die β-Naphtol-3,6-disulfosäure R beim Erhitzen mit Aetznatron eine *2,3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure*; β-Naphtylamindisulfosäure R sodann bei gleicher Behandlung die entsprechende *2,3-Amidooxynaphtalinmonosulfosäure*. — Dieselbe Firma hat gefunden[3]), dafs sich beim Schmelzen von β-Naphtoltrisulfosäure mit Aetznatron eine *2,3-Dioxynaphtalindisulfosäure* neben *2,8-Dioxynaphtalindisulfosäure* bildet. — Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning brachten die von R. Nietzki[4]) zuerst dargestellten Azofarbstoffe aus Nitroanilin und Nitrotoluidin mit Salicylsäure unter den Namen *Alizaringelb GG* und *R* in den Handel. — Dahl und Co. gaben unter dem Namen *Walkgelb (Redorin)* einen Azofarbstoff aus β-Naphtylaminmonosulfosäure und Salicylsäure, sowie L. Cassella u. Co. das *Anthracengelb C* und *Walkgelb O* in den Verkehr, welche letztere nach den Untersuchungen von v. Perger zu den echtesten Farbstoffen gehören. — Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[5]) stellten einen *gelben Woll-Azofarbstoff* aus *Diamido(diäthoxy)-sulfobenzid und Salicylsäure*, die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[6]) einen solchen aus *Fuchsin und Salicylsäure*, sowie die Farbenfabriken vormals F. Bayer u. Co.[7]) in Elberfeld einen solchen aus *p-Oxy-p-amidodiphenyl und Salicylsäure* dar. Letztere Firma liefs sich auch die Herstellung von *Farbstoffen aus Hydrazincarbonsäuren und Dioxyweinsäure* patentiren[8]). — Zur Fixirung des von L. Cassella und Co. in den

---

[1]) Patentanmeldung. — [2]) D. R.-P. 62 964. — [3]) Patentanmeldung. — [4]) JB. f. 1888, 2882; f. 1889, 2863. — [5]) D. R.-P. 61 826. — [6]) D. R.-P. 58 893. — [7]) D. R.-P. 60 373. — [8]) D. R.-P. 58 069.

Handel gebrachten *Diaminechtroth F* benutzt man mit Vortheil das *Fluorchrom.* — R. Nietzki[1]) hat einen *Woll-Azofarbstoff aus Amidodinitrodiphenyl und Naphtolsulfosäure* gewonnen. — Das *Azogrün* der Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. ist eine Combination von Amidomalachitgrün mit Salicylsäure. — Dieselben Farbenfabriken[2]) erhielten ein werthvolles *Wollschwarz* durch Combination von Sulfanilsäure, α-Naphtylamin und Dioxynaphtalinmonosulfosäure. In letzterem Falle können auch die Sulfanilsäure durch andere Amidosulfosäuren und die Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch die Dioxynaphtalindisulfosäure S ersetzt werden[3]), wodurch die Farbstoffe *Victoriaschwarz G* und *5 G*, *Victoriaschwarzblau* oder *Neuvictoriaschwarz* entstehen. — Nach L. Cassella und Co.[4]) eignet sich zum Schwarzfärben von Wolle besonders das *Anthracitschwarz*, welches durch Combination von Amidoazonaphtalinsulfosäuren mit Diphenyl-m-phenylendiamin erhalten wird. Das *Naphtylaminschwarz 4 B* der gleichen Firma scheint durch Einwirkung von p-Nitroanilin auf Amidonaphtoldisulfosäure dargestellt zu sein. — Die Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. in Elberfeld[5]) liefsen sich auch die *Wollbeizenfarbstoffe aus diazotirten Amidosäuren (Amidosalicylsäure*, *Amidosulfosalicylsäure*, *Kresotinsäure*, *Amido-p-oxybenzoësäure*, *Amidoanissäure*, *Amidobenzoësäure*, *Amidosulfobenzoësäure* und *Amidophtalsäure) mit α-Naphtylamin* (oder *Amido-β-naphtoläther*), neuerliche Diazotirung und *Combination mit Naphtalinderivaten* (besonders *1,8-Dioxynaphtalinmono-* und *disulfosäure S*) patentiren *(Diamantschwarz)*. — Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. brachten unter der Bezeichnung *Chromotrop 2 R* bis *10 B* Azoderivate der 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure[6]) in den Handel, welche in saurem Bade auf Wolle aufgefärbt, durch nachträgliches Beizen (in chromsaurem Kali und Säure) sehr beständige, schöne schwarze Töne ergeben. Nahe verwandt scheinen zwei

[1]) D. R.-P. 59 137. — [2]) D. R.-P. 61 707. — [3]) D. R.-P. 62 945. — [4]) D. R.-P. 61 202. — [5]) D. R.-P. 51 504, 60 440, 62 132, 62 133, 62 134, 63 274, 62 003, 62 932, 63 104, 63 304, 60 494, 60 500. — [6]) Vorige Seite.

ähnliche Farbstoffe derselben Firma, das *Azosäurefuchsin G* und *B*. — Das *Azofuchsin G* und *B* der Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. in Elberfeld leitet sich von der 1,8-Dioxynaphtalinmono- (und di-) -sulfosäure S ab. Dieselbe Firma brachte auch das *Azosäureviolett 4 R* (aus Amidoazobenzolsulfosäure), das *Azobordeaux* und das *Echtsäureviolett 10 B* in den Handel. — Kalle und Co.[1]) haben aus Dehydrothiotoluidin zwei neue Körper isolirt, das *Chromin G* und *R*. — Die für die *Azofarben aus diazotirtem Primulin*[2]) von den Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. in den Handel gebrachten *Entwickler A* und *B* bestehen aus β-Naphtol, resp. aus Aethyl-β-naphtylamin. Dieselbe Firma übergab unter dem Namen *Chloramingelb* einen mit Chlorkalk behandelten Primulinfarbstoff dem Verkehr. — A. F. Poirrier[3]) hat *Diamidoazobenzol* durch alkalische Reduction von p-Nitraminfarbstoffen gewonnen. — L. Cassella brachte einen neuen Farbstoff, das *Diamingoldgelb* (Combination von 1,5-Diamidonaphtalindisulfosäure mit 2 Mol. Phenetol) in den Handel. — Die Farbstoffe: *Benzobraun BX*, *Benzodunkelbraun NBX* (F. Bayer und Co.), *Diaminbraun V* (Cassella und Co.) und *Toluylenbraun* (K. Oehler) enthalten sämmtlich m-Phenylen- resp. Toluylendiamin oder Bismarckbraun(sulfosäure) in Combination mit Diazo- oder Tetraazoverbindungen. — Die Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation[4]) stellte ein *Congorubin* aus Benzidin, Naphthionsäure und 2,8-β-Naphtolsulfosäure dar. — *Benzograu* und *Benzograuschwarz S*[5]) sind von den Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. in Elberfeld aus Benzidin (Tolidin), α-Naphtylamin, Salicylsäure (Kresotinsäure) und Naphtolsulfosäure combinirte substantive Baumwollazofarbstoffe. Werden in dieser Combination an Stelle der Salicylsäure ein zweites Molekül Naphtolsulfosäure[6]) oder die neu dargestellten Dioxynaphtalinsulfosäuren eingeführt, so entstehen blaue Farbstoffe, wie *Benzomarineblau*, *Benzoindigoblau* (Bayer und Co.), *Congoechtblau* (Actiengesell-

---

[1]) D. R.-P. 61204. — [2]) JB. f. 1888, 2858. — [3]) D. R.-P. 62352. — [4]) D. R.-P. 62659. — [5]) D. R.P. 61950. — [6]) D. R.-P. 60921.

schaft für Anilinfabrikation in Berlin) und *Diaminblau* (L. Cassella). — Das *Diaminschwarz B* der Firma L. Cassella und Co. wird durch Combination von Benzidin mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G in alkalischer Lösung dargestellt. Dieser Farbstoff läfst sich auf der Faser nochmals diazotiren und mit Phenolen oder Aminen paaren. Aehnlich verhalten sich die Farbstoffe: *Diaminschwarz RO* (Cassella und Co.), *Nyanza-* und *Taboraschwarz* (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin). Auch die Disazocombinationen der Cléve'schen α-Naphtylaminsulfosäure, z. B. *Diazurin G* und *B* der Farbenfabriken vormals F. Bayer u. Co. in Elberfeld (aus Dianisidin), besitzen die Eigenschaft, sich auf der Baumwollfaser diazotiren zu lassen. — K. Oehler brachte einen gemischten Disazofarbstoff, das *Azomauve*, in den Handel, welcher durch Combination von Tolidin, Amidonaphtoldisulfosäure H und α-Naphtylamin erhalten wird. — L. Cassella und Co. gelang es, den ersten rein *grünen Azofarbstoff*, das *Diamingrün*, durch Vereinigung von p-Nitrodiazobenzol (1 Mol.) mit Amidonaphtoldisulfosäure, Combination dieses Farbstoffes zu gleichen Molekülen mit Tetraazodiphenyl und Verkettung der noch frei bleibenden Diazogruppe mit Salicylsäure oder Phenol zu gewinnen: $C_6H_3(OH_{[1]}, COOH_{[2]}) - N_2 - C_6H_4 - C_6H_4 - N_{2[4]} - C_{10}H[OH_{[1]}, NH_{2[8]}, (SO_3H)_{2[3,6]}] - N_{2[5]} - C_6H_4(NO_2)_{[4]}$. — Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]) haben als ersten nach dem neuen Verfahren mit Formaldehyd dargestellten Triphenylmethanfarbstoff[2]), das *Neufuchsin* (aus o-Toluidin und Formaldehyd), $C_{22}H_{19}N_3 . HCl$, in den Handel gebracht. Nach einem weiteren Patente dieser Farbwerke[3]) scheinen nunmehr auch die Schwierigkeiten zur Darstellung des *Parafuchsins* auf dem gleichen Wege behoben zu sein. — Nach L. Cassella und Co.[4]) condensirt sich Formaldehyd besonders leicht mit tertiären Basen und deren Sulfosäuren zu Diamidodiphenylmethanen, welche, mit einem tertiären Amin (oder dessen Sulfosäure) oxydirt, Säure-

---

[1]) D. R.-P. 59 775. — [2]) Vgl. JB. f. 1891, 2649. — [3]) D. R.-P. 61 146. — [4]) D. R.-P. 62 339.

farbstoffe der Rosanilinreihe geben. Ein solcher Farbstoff ist das *Formylviolett 4 RS.* — Die von den Farbwerken vormals Meister, Lucius und Brüning in den Handel gebrachten *Patentblaue* (m-Amido- und m-Oxyderivate von Sulfosäuren malachitgrünartiger Farbstoffe) wurden um zwei Marken (A und AJ 1) vermehrt. Ein Oxydationsproduct derselben wurde unter dem Namen *Cyanin* [1]) auf den Markt gebracht. Dieselben Farbwerke [2]) haben auch gefunden, dafs bei der Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Amidomalachitgrün ein neues *Säuregrün* entsteht. — Die Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. in Elberfeld [3]) haben gefunden, dafs die tetraalkylirten Diamidobenzhydrole mit Phenolen, Naphtolen, deren Sulfosäuren, mit Salicylsäure, Gallussäure, Naphtalinsulfosäuren, Benzoësäure oder mit Nitrotoluol condensirt (mit Schwefelsäure), Leukobasen erzeugen, welche bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in zum Theil beizenfärbende *Triphenyl-* oder *Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe* übergehen. Solche Farbstoffe sind: *Chromblau* (aus Hydrol und α-Oxynaphtoësäure), *Chromviolett* (aus Hydrol und Salicylsäure), *Chromgrün* und *Chromgelb.* — Aehnliche *Farbstoffe aus* den *Diamido- oder Monamidobenzophenonen mit Pyrogallol oder Dioxynaphtalinen* liefsen sich die Badische Anilin- und Sodafabrik [4]), sowie die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel [5]) durch Patente schützen. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen [6]) hat neue *Farbstoffe* durch Condensation von *Tetraalkyldiamidobenzophenon und Methoxyphenyl-p-tolyl-(xylyl-)amin mit Chlorkohlenoxyd* erhalten. — Die von W. Majert aufgefundene Darstellung [7]) von *rhodaminartigen Farbstoffen* [8]) durch Condensation von *Sulfophtalsäure mit m-Amidophenolen* scheint ungenügende Ausbeuten zu geben. Derselbe [9]) hat auch ähnliche *Farbstoffe aus Phtalsäure und Tetramethyl-(äthyl-)-m-phenylendiamin* erhalten. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, sowie A. Leonhardt u. Co. [10]) haben

---

[1]) D. R.-P. 60961, 61478. — [2]) D. R.-P. 63026. — [3]) D. R.-P. 59868, 58969, 60606, 63743. — [4]) D. R.-P. 59868. — [5]) D. R.-P. 58689, 61326. — [6]) D. R.-P. 62539, 63260. — [7]) D. R.-P. 61690. — [8]) JB. f. 1888, 2873 f. — [9]) D. R.-P. 61867. — [10]) D. R.-P. 63325.

sich *gelbstichigere Oxydationsproducte der Rhodamine*, welche durch Erhitzen auf höhere Temperatur anscheinend unter Abspaltung von Alkylen entstehen, patentiren lassen. — Die von A. Leonhardt und Co.[1]) auf den Markt gebrachten *Pyronine* stehen zu den Rhodaminen in naher Beziehung. Diese Farbstoffe entstehen aus dem mittelst Formaldehyd und Dimethyl-m-amidophenol erhaltenen *Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan*; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geht dieser Körper in sein farbloses inneres Anhydrid über. Wird letzteres mit einem Oxydationsmittel (Nitrit) behandelt, so verliert es zwei Wasserstoffatome und wird zu einem rothen Farbstoff, welcher sich nach A. Gerber und Co.[2]) auch durch Nitriren, Reduciren und Diazotiren von *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* erhalten läfst. Durch vorsichtige Oxydation entsteht auch hieraus ein Farbstoff mit gelbstichigerer Nüance, das *Akridinroth 3 B.* — Den Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. in Elberfeld[3]) wurde die Darstellung ähnlicher *Farbstoffe* unter Ersatz des Formaldehyds durch *Paraldehyd* und *substituirte Benzaldehyde* patentirt. — R. Hirsch[4]) erhielt grünstichige, *in Wasser lösliche Induline*, welche ungebeizte Baumwolle direct anfärben, durch Erhitzen von Amidoazobenzol und Anilinsalz mit Benzidin auf 200 bis 250°. — Kalle u. Co.[5]) brachten *Rosindulin 2 B*, *Rosindulin G G*, *Naphtylblau* und *Naphtylviolett* (naphtalinhaltige Induline) in den Handel. — C. A. Collin[6]) hat einen neuen *Farbstoff* (Oxazinfarbstoff) durch Einwirkung von Ammoniak auf den *gallocyaninartigen Farbstoff*[7]) *aus Nitrosodimethylanilin und Sumachtannin* erhalten. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[8]) hat einen *grünstichig-blauen Farbstoff aus Benzyl-α-naphtylamin und Nitrosodimethyl-m-amidophenol* dargestellt. — Die Farbstoffe *Capriblau* und *Kresylblau* von A. Leonhardt und Co.[9]) scheinen Producte aus Dialkyl-m-amidophenol oder -kresol und Nitrosodimethylanilin, resp. Chinondi-

---

[1]) D. R.-P. 58955, 59003, 63081. — [2]) D. R.-P. 60505. — [3]) D. R.-P. 58788, 62574. — [4]) D. R.-P. 60748. — [5]) D. R.-P. 62191, 62192, 62179. — [6]) D. R.-P. 62194. — [7]) Vgl. JB. f. 1882, 1497. — [8]) D. R.-P. 60922. — [9]) D. R.-P. 62367, 63238.

chlorimid zu sein. Ein *Echtschwarz* derselben Firma dürfte aus Nitrosodimethylanilin (2 Mol.) und m-Oxydiphenylamin (1 Mol.) dargestellt sein. — Das *m-Phenylenblau* von L. Cassella und Co., ein sehr lichtechter, indigblauer Farbstoff, gehört ebenfalls zu den Azinfarbstoffen. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik [1]) hat unter dem Namen *Indoïn* eine Combination von Diazosafranin mit β-Naphtol in den Handel gebracht. — Die Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. in Elberfeld [2]) haben *violettblaue* bis *grauschwarze Farbstoffe* durch Einwirkung von *Nitrosobenzyl-*, resp. *Methyl-(äthyl-)benzylanilinsulfosäure auf Resorcin und 1,2-Dioxynaphtalin* dargestellt. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. hat durch successives Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit Schwefelsäure und 40 Proc. Schwefelsäureanhydrid das *Anthracenblau (W, B, G, R)* erhalten. — Nach Angabe der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. [3]) erhält man durch directes Nitriren resp. Reduciren ein *Nitro-*, resp. ein *Amidoalizarinblau*. — Orth [4]) stellte aus Amidoalizarin, Acetaldehyd und Schwefelsäure ein *Methylalizarinblau* her.

H. Schmid [5]) schrieb einen Bericht über *Neuerungen in der Anwendung von Anilinschwarz*, in welchem Er die neuesten Verbesserungen auf diesem Gebiete einer kritischen Besprechung unterzog. Aus demselben konnte nur Nachstehendes entnommen werden: Jeanmaire hat gefunden, dafs *bromwasserstoffsaures Anilin in der Anilinschwarzmischung* viel weniger Anlafs zur Schwächung der Faser giebt, wie das chlorwasserstoffsaure Salz. — Die Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. in Elberfeld empfahlen zum Schutze der Faser die Verwendung des *fluorwasserstoffsauren Anilins*. — Nach den Erhebungen des Mülhauser Comité de Chimie wurden seit dem Jahre 1864 auf der ganzen Erde wohl weit über 100 Millionen Stücke (von 100 m) mit *Schwefelkupfer-Anilinschwarz* bedruckt. — Lehne schlug zur Ermittelung des *Vergrünungsgrades von Anilinschwarz* eine Lösung

---

1) D. R.-P. 61692. — 2) D. R.-P. 59034, 62174. — 3) D. R.-P. 59190. — 4) D. R.-P. 62703. — 5) Chemikerzeit. 1892, 1821.

von 20 ccm 38grädiger Natriumdisulfitlösung in 20 ccm Salzsäure von 21° und 500 ccm Wasser vor. — H. Koechlin erzeugte *Anilinschwarz auf Wolle* durch Pflatschen starker, angesäuerter Dichromatmischungen auf in Anilinsalz präparirtem Stoff. — Das Verfahren von K. Oehler zur Erzeugung von *Anilinschwarz auf Wolle* [1]) durch vorhergehendes Chloren derselben wurde von H. Schmid einer kritischen Besprechung unterzogen. — J. Müller empfahl die Anwendung von *chlorsaurem Kupfer für* die Färberei mittelst *Anilinoxydationsschwarz*. — Derselbe schlug vor, die *Haltbarkeit einer Anilinschwarzflotte* durch Zusatz von Natriumdisulfit zu erhöhen.

H. Schmid [2]) schrieb auch einen interessanten Artikel über das neueste Grawitz'sche französische Patent [3]), betreffend die „*Verbesserung des Anilinschwarz*". Danach hat Grawitz das Lightfoot'sche Recept [4]) für Anilinschwarz dahin abgeändert, dafs Er übergrofse Mengen organischer (essigsaurer, weinsaurer, oxalsaurer, citronensaurer) Alkali- oder Erdalkalisalze zu dem angeblichen Zwecke einführte, die Faser vor dem Angriff der frei werdenden Salzsäure zu schützen. Grawitz verwendet nun als Musterbad: 1295 g salzsaures Anilin, 1020 g krystallisirtes, essigsaures Natron, 100 g Weinsäure, 207 g chlorsaures Natron und 5 g vanadinsaures Ammoniak, zusammen gelöst in 1300 ccm Wasser. Schmid und Andere haben nach diesem Recept kein Schwarz erzielen können und wies Ersterer nach, dafs bei der neuen Grawitz'schen Erfindung die Prämissen falsch, und die Elemente, die sich darauf stützen, unrichtig combinirt sind.

E. Ehrmann [5]) schrieb einen interessanten Bericht über die *Fortschritte in der Industrie der Farbstoffe* im Jahre 1891, welcher indefs nur Bekanntes enthielt.

Noelting [6]) hielt einen interessanten Vortrag über die *Untersuchungen der Triphenylmethanfarbstoffe*.

Nach Angabe der Farbwerke vormals Meister, Lucius und

---

[1]) JB. f. 1891, 2822. — [2]) Chemikerzeit. 1892, 502, 531. — [3]) Französ. Patent. 212082 vom 13. März 1891 und JB. f. 1891, 2829. — [4]) JB. f. 1866, 906. — [5]) Monit. scientif. [4] 6a, 241, 417. — [6]) Daselbst, S. 321; 6b, 564.

Brüning in Höchst am Main [1]) läfst sich *Parafuchsin* leicht darstellen, wenn man ein Gemenge von Diamidodiphenylmethan [2]) mit Anilin und salzsaurem Anilin der Oxydation mit Azobenzol, Eisenoxydverbindungen, Arsensäure oder Nitrokörpern unterwirft. Auch kann man direct Anhydroformaldehydanilin mit (der fünffachen Menge) Anilin und (der zehnfachen Menge) salzsaurem Anilin der Oxydation (drei Stunden bei 170 bis 200°) unterwerfen. Das erhaltene Parafuchsin wird dann vom überschüssigen Anilin befreit, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Kochsalz gefällt.

R. Hirsch [3]) gab ein Verfahren zur Darstellung *basischer Farbstoffe durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin* an [4]). Diese Farbstoffe entstehen, wenn man p-Amidodimethylanilin und Salzsäure im Verhältnisse gleicher Moleküle mischt und mit freier Chromsäure oxydirt, oder wenn freies p-Amidodimethylanilin und Dichromat in Gegenwart von Schwefelsäure (1 Mol.) oder Salzsäure (2 Mol.) zusammenwirken. Das Reactionsproduct besteht dann aus einem blauen, leicht löslichen, basischen und einem grauvioletten, schwer löslichen, gleichfalls basischen Farbstoff. Diese werden durch Auskochen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge stark verdünnter Salzsäure getrennt. Der leicht lösliche, blaue Farbstoff erzeugt auf mit Tannin gebeizter Baumwolle sehr echte blaue, mit Eisenbeizen tiefschwarze Färbungen. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, während der als Nebenproduct erhaltene grauviolette Farbstoff damit eine schmutzigbraune Lösung giebt.

Die Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. [5]) haben gefunden, dafs bei der Einwirkung von *Nitrosomonobenzylanilinsulfosäure auf Resorcin oder 1,2-Dioxynaphtalin* werthvolle *Farbstoffe* entstehen. Die Nitrososäure erhält man leicht, indem man die alkalische Lösung von *Benzylanilinsulfosäure* (1 Mol.) mit der Lösung von Natriumnitrit (1 Mol.) versetzt und unter

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 453 (D. R.-P. 61146); Chemikerzeit. 1892, 536. — [2]) JB. f. 1891, 2648, 2649. — [3]) Ber. (Ausz.) 1892, 455 (D. R.-P. 61504). — [4]) Vgl. JB. f. 1879, 426 f. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 676 (D. R.-P. 62174).

Kühlung mit Salzsäure stark ansäuert. Nach längerem Stehen färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem sich das anfangs gebildete Nitrosamin in die Nitrosoverbindung umlagert. Durch Versetzen mit Kochsalz scheidet sich die letztere in Krystallen aus. Leichter noch und reiner erhält man die Nitrososäure, wenn man die Benzylanilinsulfosäure mit einem Ueberschufs von 10 procentiger Natriumnitritlösung übergiefst, die entstandene Lösung mit Kochsalz versetzt, das sich ausscheidende, fast farblose Blättchen bildende Nitrosamin abtrennt und mit concentrirter Salzsäure übergiefst; die Krystalle gehen schnell in Lösung und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei der Nitrosobenzylanilinsulfosäure.

Dieselben Fabriken [1]) entdeckten, dafs rauchende Schwefelsäure *Phenylglycocoll* mit der gröfsten Leichtigkeit in *Indigocarmin* überführt [2]). 1 Thl. Phenylglycocoll wird zu diesem Zwecke mit der 20 fachen Menge Sand fein verrieben und bei gewöhnlicher Temperatur in die 20 fache Menge rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt derart eingetragen, dafs die Temperatur des Gemisches 30° nicht wesentlich überschreitet. Die gelbe Masse ist dann mit Schwefelsäure von 66° Bé. zu verdünnen und die nunmehr blaue Lösung auf Eis zu giefsen. Nach dem Filtriren kann das Indigocarmin mit Kochsalz aus der Lösung ausgeschieden werden.

C. O'Neill [3]) berichtete über einige *neue Producte aus Indigoblau.* Wird danach feinster Indigo mit der 20- bis 30 fachen Menge Essigsäure angerührt und unter Umrühren mit Kaliumpermanganat (oder anderen Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd, Mennige, Mangansuperoxyd) versetzt, so verliert er allmählich die Farbe und geht in das grau, grünlich oder bläulich gefärbte, in kleinen Säulen krystallisirende *Oxyacetoindigotin*, $C_{20}H_{16}N_2O_6$, über. Die Färbung der Krystalle rührt von etwas anhängendem Indigotin her, von welchem der neue Körper bisher nicht getrennt werden konnte. Mit Wasser erhitzt, wird dieser letztere ziem-

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 927 (D. R.-P. 63218). — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2904. — [3]) Chem. News 65, 124.

lich glatt in Indigotin, Isatin und Essigsäure gespalten; daneben entsteht ein in Wasser schwerer als Isatin löslicher Körper in seidenartigen, goldglänzenden Krystallen, welche sich in Schwefelkohlenstoff auflösen und wahrscheinlich durch Zusammentritt von Indigotin und Isatin gebildet sein dürften. Durch Erhitzen von Oxyacetoïndigotin auf 180° entstehen Indigotin, Essigsäure und ein rothes Harz, jedoch kein Isatin. Natronlauge zerlegt das Oxyacetoïndigotin schon in der Kälte; unter Ausscheidung von Indigotin gehen *Indigotinsäure*, $C_{32}H_{28}N_4O_{12}$, und Essigsäure in Lösung. Die Indigotinsäure kann aus der alkalischen Lösung durch eine Mineralsäure gefällt werden; nach dem Reinigen mit Thierkohle krystallisirt dieselbe aus Alkohol in schmalen, glänzenden Nadeln, die in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind und sich beim Erhitzen auf 240° unter Austritt von Anilindämpfen zersetzen. Die Säure bildet neutrale und saure Salze; das *neutrale Natriumsalz*, $C_{32}H_{26}Na_2N_4O_{12}$, ist sehr leicht löslich in Wasser und nicht krystallisirbar, das *saure Natriumsalz*, $C_{32}H_{27}NaN_4O_{12}$, ist schwerer löslich und krystallisirt gut aus wässeriger Lösung. Wird die Indigotinsäure mit Eisessig erhitzt, so bildet sich neben Essigsäure und Indigotin ein neuer *Körper*, C_8H_3NO, der in brillanten gelben Krystallen erscheint.

v. Tobel[1]) hat einige *Orcinfarbstoffe* untersucht. Aus Diazobenzolchlorid und Orcin entsteht das *Monophenylazoorcin*, beziehungsweise entstehen die *Diazoorcine*. Das in Gegenwart von Alkali gebildete *Phenyldiazoorcin* enthält die Azogruppen in symmetrischer Stellung zu den Hydroxylen. Wird die Paarung in Gegenwart von Soda oder Natriumacetat vorgenommen, so entsteht das *benachbarte Phenyldiazoorcin*. Das s-Phenyldiazoorcin ist in kaltem Alkali unlöslich, während der entsprechende Resorcinfarbstoff in verdünnten Alkalilaugen löslich ist. Auch das o-Phenyldiazoorcin ist schwer löslich. Ein Analogon findet diese Erscheinung bei dem in Alkali leicht löslichen *Phenylazo-p-kresol*, während das *Phenylazopseudocumol* darin wenig löslich ist. Unlöslich darin ist ferner das *Xylyl-* und *Pseudocumyldiazoresorcin*,

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 353.

leicht löslich dagegen das *Phenyldiazophenol*; das *Phenyldiazothymol* wird selbst beim Kochen davon nicht gelöst. Die o-Oxyazokörper werden erst mit steigendem Molekulargewicht in wässerigen Alkalien unlöslich. In den übrigen Eigenschaften (Löslichkeit, Krystallform) zeigen die Orcinfarbstoffe eine grofse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Resorcinfarbstoffen; auch die Schmelzpunkte differiren nur um wenige Grade, mit Ausnahme des *Phenylazonitrosoorcins* (Schmelzpunkt 160°) und des *Phenylazoresorcins*, welche sich um 225° zersetzen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. [1]) hat sich die *Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidodiphenoxylessigsäure* [2]) patentiren lassen. Danach bilden die aus der diazotirten Diamidodiphenoxylessigsäure mit 1,8-Dioxynaphtalin, 2,6-Dioxynaphtalin, 1,8-Benzoylamidonaphtolsulfosäure und β-Naphtylamin-β-sulfosäure herstellbaren Azokörper werthvolle substantive Baumwollfarbstoffe (blauroth bis grünblau). Die damit erzeugten Färbungen gewinnen bei der Behandlung mit Kupfersalzen nicht nur an Licht- und Waschechtheit, sondern werden auch in andere Farbentöne übergeführt.

Nach einem Patente der Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co. in Elberfeld [3]) kann man zur *Darstellung secundärer Disazofarbstoffe* für Druck aus Amido-p-oxybenzoësäure [4]) als Componenten auch die durch Verschmelzen von β-Naphtoldisulfosäure G und R, beziehungsweise von α-Naphtoldisulfosäure S, entstehenden Dioxynaphtalinmonosulfosäuren G und R, beziehungsweise die 1,8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure verwenden. Andererseits kann man die diazotirte Amido-p-oxybenzoësäure auch auf α-Amido-β-naphtoläther einwirken lassen, den entstandenen Azofarbstoff weiter diazotiren und mit folgenden Säuren kuppeln: α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile-Winther (?), α-Naphtolmonosulfosäure von Clève [5]), β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-δ-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure F, 1,8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S oder β-Naphtolsulfocarbonsäure.

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 537 (D. R.-P. 61053). — [2]) JB. f. 1891, 2661 f. — [3]) Chemikerzeit. 1892, 537 (D. R.-P. 62003). — [4]) JB. f. 1891, 2836. — [5]) Daselbst, S. 2069.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]) hat gefunden, dafs man die unlöslichen *Combinationsproducte aus Diazosafraninen und Naphtolen* in werthvolle Farbstoffe überführen kann, wenn man sie bei 35 bis 40° mit so viel concentrirter Salzsäure behandelt, bis die Anfangs entstandene violette Lösung wieder vollständig gefällt ist. Die Farbstoffe werden am besten in Pastenform verwendet; sie erzeugen auf gebeizter und ungebeizter Baumwolle violette bis indigblaue Töne von grofser Licht- und Waschechtheit und sind auch für Seide verwendbar. Auch die essigsauren, schwefelsauren, salpetersauren, weinsauren und oxalsauren Salze (des mit α-Naphtol erhaltenen Productes) wurden hergestellt.

E. Fabini[2]) machte weitere Mittheilungen über das *Phenerythen*[3]). Bei der Bildung dieses rothen Farbstoffes der Carbolsäure lassen sich zwei Phasen unterscheiden: 1. Eine Reduction unter gleichzeitiger Derivatbildung und 2. eine Oxydation des entstandenen Derivates. Die Ausbeute nach dem früher angegebenen Verfahren beträgt nur 1 bis 1,5 Proc. Aus der Aetherlösung erhält man das Phenerythen als einen amorphen, geruch- und geschmacklosen, leichten resinoiden Körper, der aus spröden Fragmenten von schwarzem Oberflächenglanz besteht und ein mattschwarzes Pulver liefert, das, mit Aether befeuchtet und zerrieben, grünlich-graphitartigen Metallglanz annimmt. Es ist in Carbolsäure mit prächtig rother, in Aether mit gelber, in Toluol, Alkohol, Amylalkokol und Essigsäure mit braunrother Farbe löslich; schwerer löst es sich in Benzin und Schwefelkohlenstoff, in Wasser ist es unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°. Lösungen der Verbindung färben Pflanzen- und Thierfasern direct an, bilden jedoch mit oxydischen Beizen keine Lacke. Dieses *Phenerythen*, $C_{30}H_{30}NO_4$, liefert mit concentrirten Mineralsäuren intensiv gefärbte, nur im grofsen Säureüberschufs beständige Salze: Ein rothes *Nitrat*, ein violettrothes *Chlorhydrat* und ein indigblaues *Sulfat*. Durch Wasserstoffaufnahme entsteht aus demselben ein

[1]) Ber. (Ausz.) 1892, 487 (D. R.-P. 61692). — [2]) Chem. Centr. 1892a, 68; Dingl. pol. J. 284, 191 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1891a, 356, 401, 448, 619, 813; in den JB. f. 1891 nicht übergegangen.

Hydrokörper, der mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure grüne Salze liefert. Mit fixen Alkalien (nicht mit Ammoniak) und mit Silbernitrat geht es salzartige Verbindungen ein, liefert dagegen mit Platinchlorid, Goldchlorid oder Pikrinsäure keine Niederschläge. Die *Acetylverbindung* bildet hellrothe, warzenförmige Krystallconglomerate. *Phenerythenkalium* und *-natrium*, durch Erwärmen von Phenerythen mit alkoholischen Lösungen von Aetzkali oder Aetznatron gewonnen, bilden trocken dunkelschiefergraue, amorphe, geruchlose, alkalisch schmeckende Pulver, die in absolutem Alkohol sehr wenig mit dunkelblauer Farbe löslich sind, in Aether sich nicht auflösen, dagegen von Wasser leicht aufgenommen werden. *Phenerythensilber*, aus der Kaliumverbindung mit Silbernitrat gefällt, bildet trocken ein schwarzes, ätzendes Pulver, das in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Der *Phenerythenäthyläther* ist vermuthlich ein Triäthyläther. *Hydrophenerythen* entsteht durch Reduction von Phenerythen in essigsaurer, alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und ist eine flüchtige, farblose, sehr leicht oxydirbare Verbindung. Alkoholisch-ammoniakalische Phenerythenlösungen werden durch Kochen mit Zinkstaub in hellgrün gefärbte, chinhydronartige Verbindungen übergeführt, welche an der Luft wieder den rothen Farbstoff, mit Zinkstaub in saurer Lösung jedoch die Leukobase liefern. Phenerythen gehört als Chinonimidderivat jedenfalls zu den Parachromophorfarbstoffen.

v. Tobel[1]) hat die *Farbeigenschaften der Oxycumarine* untersucht, um zu entscheiden, ob deren Carboxyl die Rolle eines Chromophors übernehmen könne, auch wenn es nicht direct an den Benzolkern gebunden ist. Es zeigte sich, dafs die Oxycumarine beizenziehende Farbstoffe sind, wenn sie zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung enthalten, wie Aesculetin und Daphnetin, dafs dagegen die mittelst Hydrochinon, Resorcin und Phloroglucin nach der Pechmann'schen Synthese[2]) hergestellten Oxycumarine keine Färbungen auf Beizen erzeugen.

O. Mühlhäuser[3]) beschrieb ausführlich die *Fabrikation*

[1]) Chem. Centr. 1892a, 353. — [2]) JB. f. 1884, 1249. — [3]) Dingl. pol. J. 283, 182, 210, 258; 284, 21, 46, 95.

des Fluoresceïns, *des alkohollöslichen Eosins (Aethyl-Eosin)*, *des Jodeosins*, *des Tetrabromfluoresceïns (Eosin)* und *des Nitrobromfluoresceïns*.

Das Patent der Farbenfabriken vormals F. Bayer und Co.[1]), betreffend die *Gewinnung von Alizarinbordeaux* und ähnlichen Farbstoffen aus Alizarin und seinen Analogen, durch Behandlung mit hochprocentiger Schwefelsäure unter 60° und Zerlegen der gebildeten Zwischenproducte durch Auflösen in Natronlauge und Zersetzen mit Salzsäure, wurde auch an anderer Stelle[2]) mitgetheilt.

Dieselben Fabriken (vormals F. Bayer und Co.) in Elberfeld[3]) haben gefunden, dafs das *Alizarinbordeaux*[4]) bei der weiteren Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder Arsensäure in einen neuen, weiter hydroxylirten Farbstoff, das *Alizarincyanin*, übergeführt werden kann, welcher mit Thonerdebeizen ein prächtiges Violett, mit Chrombeizen ein grünstichiges Blau liefert. — Dieselben Farbenfabriken[5]) haben auch aus dem *Flavopurpurinbordeaux* und dem *Anthrapurpurinbordeaux* durch Oxydation mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung *Cyanine* hergestellt, welche ähnliche Färbereieigenschaften wie das Alizarincyanin besitzen. — Das aus dem *Purpurinbordeaux* auf gleiche Weise herstellbare *Cyanin* ist nach Angabe derselben Farbenfabriken[6]) identisch mit dem aus Alizarinbordeaux erhältlichen Alizarincyanin.

Dieselben Farbenfabriken[7]) haben der unten verzeichneten Angabe gemäfs endlich gefunden, dafs sich die *Alizarincyanine*[8]) durch Behandeln mit anhydridhaltiger Schwefelsäure in *Sulfosäuren* überführen lassen, welche im Wasser leicht löslich sind und werthvolle beizenfärbende Wollfarbstoffe bilden. Sie fanden auch, dafs die bei der Darstellung *der Cyanine* entstehenden *Zwischenproducte* sich zum Färben und Drucken eignen, und dafs sie

---

[1]) Vgl. JB. f. 1891, 2834. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 192 (D. R.-P. 60855). — [3]) Chemikerzeit. 1892, 537 (D. R.-P. 62018). — [4]) Vgl. JB. f. 1891, 2834. — [5]) Chemikerzeit. 1892, 677 (D. R.-P. 62504). — [6]) Daselbst, S. 678 (D. R.-P. 62506). — [7]) Daselbst, S. 677 (D. R.-P. 62018). — [8]) Vgl. voranstehende Auszüge.

durch Einwirkung gewisser Substanzen, wie Ammoniak, in neue Farbstoffe übergeführt werden können. Zur Darstellung des *Alizarincyaninzwischenproductes* verfährt man folgendermafsen: 10 kg Alizarinbordeaux werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und mit 12 kg Braunstein oxydirt, wobei die Temperatur nicht 30 bis 40° übersteigen darf. Die Reaction ist beendet, wenn eine mit Schwefelsäure verdünnte Probe im durchfallenden Lichte rein blau erscheint. Das Gemisch wird sodann auf Eiswasser gegossen, wobei sich das Zwischenproduct in dunkelvioletten Flocken abscheidet, die abfiltrirt und möglichst schnell so lange mit Eiswasser gewaschen werden, bis das Waschwasser anfängt, violett abzulaufen. Zu analogen Zwischenproducten gelangt man auch aus dem Flavo- und Anthrapurpurinbordeaux. Durch Kochen der wässerigen Lösungen für sich oder unter Zusatz von etwas Schwefel- resp. Salzsäure entstehen aus den Zwischenproducten die Cyanine.

S. Feitler[1]) hat *Untersuchungen über Cochenillecarmin* ausgeführt, wobei Er zunächst fand, dafs sich nur in den feinsten, als *Carmin-Naccarat* bezeichneten Sorten Thonerde und Kalk im Verhältnifs von 1:2 Molekülen vorfinden, und dafs in anderen Carminsorten dieses Verhältnifs gröfser oder auch kleiner ist[2]). Drei untersuchte Proben von Carmin waren mit Theerfarbstoffen verfälscht. Im wässerigen Auszuge der Cochenille standen Thonerde und Kalk im Verhältnisse gleicher Moleküle. Die Resultate der Untersuchung von drei echten Carminsorten ergab:

	Carmin feinst Naccarat	Carmin feinst echt	Carmin feinst echt
Wasser	20,48	13,15	15,69
Asche	7,09	9,18	7,24
Stickstoffhaltige Substanz	27,00	25,19	20,31
Farbstoff	45,43	52,48	56,36

	CuO	SnO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Carmin feinst Naccarat	0,45	0,62	35,45	Spuren	44,98	0,81

	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SiO_2	CO_2	SO_3	Cl
Carmin feinst Naccarat	5,71	3,21	8,31	0,51	—	—	—

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 136. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1847.

	CuO	SnO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	
Carmin feinst echt . . .	0,24	0,08	25,95	Spur	31,29	2,76	
	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SiO_2	CO_2	SO_3	Cl
Carmin feinst echt . . .	16,24	1,96	6,12	1,65	8,11	5,14	0,41
	CuO	SnO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5
Carmin feinst echt . . .	1,15	1,35	43,18	Spur	36,76	1,11	1,80

In den untersuchten Carminsorten fand sich kein Körper vor, welcher die Fehling'sche Lösung reducirte. Hingegen erhielt Er aus dem genau nach den Angaben von Hlasiwetz und Grabowski[1]) hergestellten Cochenillefarbstoff eine stark reducirende Substanz. Im Carmin erscheint demnach das Glycosid bereits zerlegt zu sein. Eine solche Zerlegung durch Schimmelpilze wurde auch beobachtet, ohne jedoch ein gutes Carminpräparat zu erlangen. Auch die nach den verschiedenen veröffentlichten Recepten zur Herstellung dieser Farbe gewonnenen Präparate waren untauglich, indem sie beim Eintrocknen stets matt und horn- oder leimartig wurden. Der Zinngehalt der Carminsorten scheint zur Erzielung des dem Carmin charakteristischen Farbentons nothwendig zu sein.

Photographie.

J. M. Eder[2]) gab ein Handbuch heraus, in welchem die an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien angewendeten *Recepte und Tabellen für Photographie und Reproductionstechnik* mitgetheilt sind.

G. Pizzighelli[3]) faſste die *photographischen Processe* in technisch-populärer Form für Amateure und Touristen zusammen. Er besprach darin den Negativ- wie Positiv(Copir-)-Proceſs, die Retouche und die Bestimmung der Belichtungszeit bei Dauer- und Momentaufnahmen. Das Werk erschien in zweiter Auflage als zweiter Band des *Handbuches der Photographie.*

---

[1]) JB. f. 1866, 646. — [2]) Halle, W. Knapp, 1892. — [3]) Daselbst, 516 Seiten.

Aus einem längeren Berichte über die *Fortschritte der Photographie und der photomechanischen Druckverfahren* von J. M. Eder und E. Valenta[1]) konnte Nachstehendes entnommen werden: Stolze berichtete über *Bilder auf Bromsilbergelatinepapier in verschiedenen Tönen.* Stimmen danach Entwickelung und Belichtung so zusammen, dafs letztere zu Ende geführt werden kann, so erhält man schwarze Bilder mit Eisenoxalat oder Hydrochinonentwickler; wird jedoch die Entwickelung vorzeitig abgebrochen, so ist dies nicht der Fall. Im Allgemeinen ist jeder für Negative verwendete *Eikonogenentwickler*[2]) auch für Bromsilbergelatinepapier brauchbar. Er gab Vorschriften zur Bereitung solcher Entwickler, sowie für die Abtönung der Bilder mit Bromkaliumlösung und Kupfervitriollösung, ferner Fixirung der Töne mit Citronensäure- oder Weinsäure-Natriumsulfitlösung. — Nach J. Werge werden warme Töne bei *Vergröfserungen auf Bromsilbergelatinepapier* erhalten, wenn man anstatt des Eisenoxalatentwickelers Hydrochinon verwendet; hierbei ist es jedoch nothwendig, fünf- bis sechsmal länger zu belichten. — Roden verwendete zum *Tonen von Bromsilberbildern*, welche beim Entwickeln mit Hydrochinon gelbe Flecken geben oder einen grünlich-schwarzen Ton erhalten haben, ein Tonbad aus 20 g Jodkalium, 1 g Goldchlorid und 400 ccm Wasser. — Graham hat zur *Umwandlung von empfindlichem Albuminpapier in Bromsilberpapier* für Vergröfserungen die Behandlung des Albuminpapieres in einem Bade von 30 g Bromkalium pro Liter Wasser während einer Viertelstunde und Trocknen des Papieres vorgeschlagen. — Im Amer. Journ. Photogr. 1890 wurden Vorschriften zum *Ueberziehen von Leinwand mit einer empfindlichen Schicht* für Vergröfserungen mitgetheilt. — F. W. Geldmacher befürwortete die Verwendung der Solarcamera für *Vergröfserungen mit Emulsionspapier.* — E. Obernetter empfahl zur *directen Vergröfserungsmethode* die Anwendung dünner, gegossener und abziehbarer Bromsilbergelatineplatten. — Eder berichtete über *Glasdiapositive.* — Tisseron brachte mit Silbersalzen *sensibili-*

[1]) Dingl. pol. J. 283, 16, 40, 65, 84; 285, 278, 299; 286, 66, 117, 136. — [2]) JB. f. 1889, 2877; f. 1890, 2915.

sirte Seidenzeuge zur Erzeugung von photographischen Bildern in den Handel. — J. Junk demonstrirte *Bilder auf Leinwand*, welche mittelst Bromsilbergelatine und Eisenoxalatentwickler hergestellt waren. — Talbot's *Deltapapier* ist ein haltbares, lichtempfindliches Chlorsilbergelatinepapier. Das Arbeiten mit diesem Papier wurde ausführlich beschrieben. — Lebiedzinsky hat ebenfalls ein *Chlorsilbercollodiumemulsionspapier* in den Handel gebracht. — Kurz empfahl unter dem Namen *Celloïdinpapier* ein Collodiumemulsionspapier, für welches Er ein Tonbad aus 2000 ccm Wasser, 500 g Fixirnatron, 55 g Rhodanammonium, 20 g Bleiacetat, 150 g Chlorgoldlösung (1:200), 15 g Alaun, 15 g Citronensäure und 20 g Bleinitrat verwendete. Miethe empfahl für dieses Papier ein *Tonbad* aus 1000 Thln. Wasser, 260 Thln. Fixirnatron, 20 Thln. Rhodanammonium, 10 Thln. Alaun, 80 Thln. Chlorgoldlösung (1:200) und 5 Thln. essigsaurem Bleioxyd. — C. Berthiot brachte ein *Iridiumchloridpapier* in den Handel. — Bühler's *Mignonpapier* enthielt Chlorsilbergelatine. — E. J. Wall gab Recepte zur Herstellung von *Pyroxylinpapier* (Chlorsilbercelloïdinpapier). — Backeland fand, dafs *Diapositive auf Chlorsilbergelatine* eine dunkle Färbung annehmen, wenn man sie in einem Gemenge gleicher Theile einer 10procentigen Alaunlösung und einer 15procentigen Fixirnatronlösung mehrere Stunden lang liegen läfst. — Blanchard stellte ein *Chlorsilberpapier für Platinbäder* her. — Dunmore hat *Copien auf mattem, glanzlosem Papier* erzeugt. Er präparirte Watmanpapier in einem Bade von 1 Thl. Colophonium in 100 Thln. Alkohol, liefs trocknen und behandelte es dann mit einer Lösung von 8 Thln. Chlorammonium, 2 Thln. citronensaurem Natron und 5 Thln. Gelatine in 350 Thln. Wasser; sensibilisirt wird das Papier in einer 7procentigen ammoniakalischen Silbernitratlösung. — Wilde empfahl anstatt des Albuminpapieres *Caseïnpapier*. — Als *Platinbad für Silbercopien* empfahl A. Willis eine Lösung A, bestehend aus 20 Thln. Kaliumoxalat, 10 Thln. Kaliumphosphat in 180 Thln. Wasser und eine Lösung B von Kaliumplatinchlorür (1:20); 6 Thle. von A wurden dann mit 1 Thl. der Lösung B gemischt. J. M. Eder verwendete zum gleichen Zwecke ein Bad aus 1 g Kaliumplatin-

chlorür in 500 ccm bis 1 Liter Wasser und 10 Tropfen Salpetersäure. — Hesekiel brachte ein *direct copirendes Silberplatinpapier* in den Handel. — Masse empfahl zur *Platintonung* ein Bad aus Platinchlorid, Wasser, Fixirnatron und essigsaurem Natron. — Mercier verwendet anstatt Platinsalzen ein Präparat „*Virage Tricolor*", welches aus Chlorosmiumammonium und Essigsäure besteht. — Derselbe empfahl zur *Osmiumtonung* ein Bad aus 1,5 g ammoniakalischem Osmiumchlorür, 0,10 g Kaliumosmiat, 15,00 g Essigsäure und 1000 ccm Wasser. — Gastein verwendet zur *Platintonung* ein solches aus 20 Thln. Chlornatrium, 10 Thln. saurem weinsaurem Natron, 500 Thln. Wasser und 5 bis 7 Thln. (10 procentiger) Platinchloridlösung. — O. Schölzig gab ein *Copirverfahren* an, nach welchem Er auf Mattsilberpapier platindruckähnliche Effecte erzeugte, ohne Platinsalze zu verwenden. Zu diesem Zwecke tonte Er die Copien, welche im directen Sonnenlichte unter Anwendung einer Grünscheibe erhalten wurden, mit einer Lösung von 5,45 g Borax, 0,26 g Urannitrat und 0,19 g Gold in 720,00 g Wasser. — Dunmore empfahl zur *Abschwächung von copirten Silberdrucken* auf Albuminpapier eine Lösung von 1 Thl. Bromkalium und 1 Thl. Quecksilberchlorid in 150 Thln. Wasser. — R. E. Liesegang empfahl und Miethe bestätigte die Anwendbarkeit des Chlormagnesiums an Stelle von Fixirnatron zur *Fixirung von Chlorsilbercollodiondrucken*; der Erstere schrieb auch über die *Haltbarkeit verschiedener Drucke in einer Ammoniakatmosphäre.* — J. Williams erhielt ein *wasserdichtes* und *für photographische Zwecke geeignetes Papier*, indem Er Papier auf einer *Kupferoxydammoniak*lösung schwimmen liefs. — Harrison berichtete über die gegenwärtig gebräuchlichen Arten des *Platindruckes.* Nach dem Verfahren von Willis wird das zu präparirende Papier mit einer Lösung von 120 g Ferrioxalat und 1 Thl. Quecksilberchlorid in 160 Thln. Wasser übergossen. Man trocknet, belichtet es, und bringt danach die Copie in ein kaltes Bad aus 50 Thln. Kaliumoxalat, 10 Thln. Kaliumplatinchlorür und 480 Thln. Wasser; sobald das Bild vollkommen erscheint, taucht man es in verdünnte Salzsäure und wäscht es dann vollständig aus. — Zur Verhinderung des

Einschlagens der Platindrucke badet Lenhard die Drucke in einer warmen Alaungelatinelösung. — In „Scientific American" wurde die Herstellung von *Cyanotypien auf Albuminpapier* beschrieben. — Nicol's Procefs zum *Copiren mit Eisensalzen* bestand in Folgendem: Ein in einer Lösung von 5 Thln. Ferrioxalat, 5 Thln. Ferritartrat und 100 Thln. Wasser präparirtes Papier wird getrocknet und unter einem Negativ exponirt. Die Copie läfst man dann auf einer Lösung von 20 Thln. Kaliumoxalat und 3 bis 4 Thln. Silbernitrat in 200 Thln. Wasser, der etwas Ammoniak zugesetzt wurde, schwimmen und wäscht schliefslich in einer Lösung von 6 Thln. Ammoniak und 3 Thln. Natriumcitrat in 900 Thln. Wasser. — E. Goold machte Mittheilungen über *Lichtpausen mit schwarzen Linien auf weifsem Grunde.* — Itterheim's *Negrographie* besteht in der Erzeugung von Copien auf mit Dichromat und Gummi oder Gelatine präparirtem Papier, Einreiben der Bildseite mit fetter Farbe und Baden in 3procentiger Schwefelsäure. — Verefs hat *Photographien in natürlichen Farben* auf Glas und Papier mit Chlorsilbercollodionemulsion erhalten. Miethe verwendete zum gleichen Zwecke gesilbertes Albuminpapier, das Er braun anlaufen liefs und dann zwei Minuten lang in eine Lösung von Kupfervitriol und etwas Kaliumdichromat tauchte; nach dem Belichten unter farbigen Gläsern erhält man ähnliche Farben, wie sie die Verefs'schen Bilder (s. o.) geben. — J. Gaedicke stellte ebenfalls *Photographien in natürlichen Farben* auf Chlorsilbergelatine-Emulsionspapier (Aristopapier) in nahezu gleicher Weise her, nur benutzte Er zur Abhaltung der störend wirkenden ultravioletten Strahlen noch ein Uranin-Aesculinfilter. Die erzeugten Farben hielten sich ziemlich gut, wenn sie nicht dem directen Tageslichte ausgesetzt wurden; bei Anwendung von Chlorsilbercollodium erhält man bessere Töne im Blau, dagegen schlechtere in Gelb und Roth; Fixirnatron zerstört die Farben. — Miethe empfahl zur *Fixirung farbiger Bilder* die Anwendung von *Chlormagnesium*lösung. — Gotthard berichtete über die neueren *Fortschritte in der Heliochromie.* — R. E. Liesegang stellte *Photographien in natürlichen Farben* auf Chlorsilbercollodion

mit Silbernitratüberschufs (auf Kreidepapier) her; das Papier wurde am Lichte schiefergrau anlaufen gelassen. Zur Fixirung verwendete Er eine verdünnte Kochsalzlösung und dann eine sehr verdünnte Lösung von Fixirnatron. — M. E. Vallot präparirte das Papier für die Herstellung von *Photographien in natürlichen Farben* folgendermafsen: Dickes photographisches Papier läfst man auf einer Chlornatriumlösung (1:3) drei Minuten lang schwimmen, silbert es sodann im gewöhnlichen Silberbade (fünf Minuten lang), worauf man es in Wasser wäscht und nach dem abermaligen Baden in Kochsalzlösung (fünf Minuten lang) nochmals auswäscht. Dieses Papier wird später in einer Lösung aus 100 ccm Wasser, 3 g Zinnchlorür und 10 Tropfen Schwefelsäure dem Lichte ausgesetzt, wodurch sich farbenempfindliches violettes Silberchlorür bildet. Nach dem Waschen und Trocknen gelangt das Papier in ein Bad aus gleichen Theilen Kaliumdichromatlösung (1:20) und Kupfersulfatlösung, worauf es getrocknet wird. Das so präparirte Papier giebt die Farben durchsichtiger farbiger Bilder bei einer Belichtung von dreiviertel bis einer Stunde im directen Sonnenlichte wieder; diese Farben werden durch Baden in sehr verdünnter Schwefelsäure zuerst brillanter, später jedoch zerstört. — Das Bierstadt'sche Verfahren der *Photographie in natürlichen Farben* beruht auf der Aufnahme des Bildes durch farbige Gläser, der Erzeugung von Druckplatten der einzelnen Aufnahmen und dem Uebereinanderdrucken in drei Farben. — J. M. Eder besprach eingehend das Lippmann'sche *Verfahren der Photographie in natürlichen Farben* [1]). — Garin und Aymard beschrieben das Einstaubverfahren zur *Erzeugung photographischer Schmelzfarbenbilder.* — Balagny machte die Wahrnehmung, dafs ein Gehalt von *Bromsilber in der* Druckschicht einer *Lichtdruckplatte* den Druck sehr erleichtere. — L. Vidal besprach den gegenwärtigen Stand des *Lichtdruckverfahrens in Frankreich.* — C. Kampmann hat gefunden, dafs sich für *Chromirungsbäder für gelatinirte, photolithographische Umdruckpapiere Ammoniumdichromat* am besten eignet, da es

1) Vgl. JB. f. 1891, 2856 f.

lichtempfindlicher als das Kaliumdichromat ist. — A. Franz empfahl zur *Sensibilisirung von Umdruckpapieren* eine Lösung aus 40 g Kaliumdichromat, 5 g Mangansulfat und 1000 g Wasser. — J. Husnik schrieb über eine Verbesserung im *Umdruck des photolithographischen Uebertragungspapieres* (A. Moll's *Emailpapier*). — Waterhouse beschrieb einen *directen photozinkographischen Procefs für Farbendruck.* — Kampmann machte Mittheilungen über *Reactionsdruck auf Zink* in der lithographischen Presse (Zinkflachdruck). — Wilkinson schrieb ein Buch über *„die Photozinkotypie mittelst des Chromeiweifsverfahrens“*, in welchem Er eine Mischung von 10 Thln. geschlagenem Eiweifs, 10 Thln. Wasser und 1 Thl. gesättigter Ammoniumdichromatlösung empfahl. — E. Valenta hat die *Lichtempfindlichkeit des Asphaltes* durch Behandeln mit Schwefel (10 Proc.) bei 100° erhöht. — J. Bartos gab ein Verfahren zur *Herstellung von Photolithographien und Phototypien in Kornmanier mit Halbtönen* an. — R. Maschek machte Mittheilungen über *Heliogravüre und photographische Aetzung.* — W. Weifsenberger empfahl das *zu Aetzzwecken* verwendete *Eisenchlorid* mit gefälltem Eisenoxydhydrat zu neutralisiren. — O. Pustet beschrieb ein *heliographisches Aetzverfahren* unter Anwendung eines Diapositivs. — G. Petit berichtete über eine *neue Methode der Heliogravüre.* Danach wird eine mit Asphalt überzogene Kupferplatte unter einem Negativ belichtet, dann mit Terpentinöl entwickelt und nach dem Waschen und Trocknen mit Asphalt eingestaubt, sowie erhitzt, bis das Korn geschmolzen ist. Wo sich immer ein solches Korn auf der unlöslichen Asphaltschicht befindet, ist dieselbe wieder löslich geworden. Man legt die Platte abermals in Terpentinöl, überzieht sie dann mit Chromatgelatine und exponirt sie nochmals in derselben Lage unter demselben Negativ. — O. Volkmer empfahl das *Vernickeln von heliographischen Kupferplatten* mittelst Nickelsulfat und Salmiak vorzunehmen. — Demtschinsky demonstrirte *kupferplattirte Zinkclichés.* — J. Kloth schrieb einen Aufsatz über *Autotypie.* — In Eder's Jahrbuch für Photographie 1891 wurde zum *Verstärken von Rasternegativen* die Behandlung mit Quecksilberchloridlösung und das Baden in einem

Gemische einer Fixirnatronlösung (5 g auf 150 ccm Wasser), sowie einer Goldsalzlösung (0,5 g auf 125 ccm Wasser) empfohlen. — Eggis gab ein Verfahren zur Herstellung von *Halbtonätzungen (Crayontypie)* an. — Zuccato liefs sich ein ähnliches Verfahren zur *Halbtonätzung* patentiren. — In Eder's Jahrbuch für Photographie 1891 wurde ein Verfahren zur *Herstellung von Autotypien* mittelst eines guten Liniennetzes beschrieben. — Waterlow and Sons stellten unter dem Namen *Chromocollotypie* farbige Lichtdrucke her, welche eine Combination von Chromolithographie und Lichtdruck sind. — M. Wirths erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur *Herstellung von mehrfarbigen Gemälden und Zeichnungen* durch Malen jeder einzelnen Farbe auf eine separate transparente Schicht ohne photographische Hülfsmittel und Anwendung dieser in Einzelfarben gemalten Schichten zur Herstellung von Farbendruckplatten. — C. Angerer und auch F. Jasper berichteten über *typographischen Farbendruck.* — Die Elektrochemische Graviranstalt zu Berlin gab ein Verfahren zum *Aetzen von Metall* an, in dem das zu ätzende Metallstück einerseits, und ein flächenparallel dazu gestellter Gegenstand aus Metall oder leitender Kohle andererseits als Elektroden eines galvanischen Stromes in einem Säurebad verwendet werden. — Kühl und Comp. haben ein Verfahren zur *Herstellung von Druckplatten für lithographischen Druck oder Buchdruck* durch Umdruck von Lichtdruckplatten angegeben. — J. Husnik schrieb über die *Herstellung schattirter Zeichnungen.* — C. Aller erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur *Herstellung von Buch- und Steindruckformen in Aquatinta-Manier.* — Capitaine und von Hertling haben *künstliche Lithographiesteine* aus Abfällen von Lithographiesteinen und Lösungen von Collodion- oder Schiefsbaumwolle hergestellt. — J. Mäser verwendete an Stelle der gewöhnlich zur Herstellung von *Tonplatten* benutzten Stoffe einen eigenthümlich bereiteten, aus mehreren Schichten gestrichenen Papieres bestehenden Carton. — J. Brunner hat *Celluloïdclichés* hergestellt, indem Er das auf einer Metallplatte befindliche photographische Gelatinerelief in erweichtes Celluloid einprägte. — Denk stellte *Abdrücke von Kupferdruckplatten in*

Celluloid, und Abdrücke von letzteren, mit bestem Erfolge her. — S. Mierzinsky empfahl zum *Anreiben von Farben* anstatt Firniſs Ricinusöl zu verwenden. — Raleigh erläuterte die Bedingungen, unter denen man scharfe Bilder mit Hülfe der *Lochcamera* erhalten kann. — Eder schrieb über *photographische Objective*, deren Eigenschaften und Prüfung. — Dallmeyer behandelte in einem Aufsatze die *sphärische Aberration von photographischen Linsen.* — Kämpfer schrieb einen Aufsatz über die *Lichtstärke photographischer Objective* in Beziehung zu den übrigen Eigenschaften derselben. — R. Neuhaus hat *Wolkenphotographien* hergestellt. — J. Sachse photographirte *schnell aufblühende Pflanzen* (Cereusblüthen). — Muybridge stellte *Momentphotographien* zum Zwecke des Studiums *der Bewegungen von Menschen und Thieren* an. — Edison construirte einen *Kinetograph*, welcher eine Verbindung des Phonographen mit einer Art Schnellseher ist. — O. Anschütz machte *Momentaufnahmen von sich bewegenden Gegenständen.* — Sirvin suchte das Problem. *photographische Bilder zu telegraphiren*, mittelst eines besonderen Apparates mit einer Selenzelle zu lösen. — *Phototheodolite* construirten Paganini, Koppe, Pollak, Steiner und Schell. — Neuhauſs empfahl zur *Mikrophotographie* die Verwendung des Gaedike'schen Magnesiumblitzpulvers (Gemenge von Magnesiumpulver mit übermangansaurem Kali) unter gleichzeitiger Anwendung des Chromfilters von Zettnow und orthochromatischer Platten. — H. Krone ersetzte bei Wiederholung der Lippmann-schen Versuche der *Photographie in natürlichen Farben* [1]) den Quecksilberspiegel durch die reflectirende Fläche einer Glasplatte. — H. W. Vogel schrieb über die Ursachen des Nichtfixirens der älteren *Photochromien.* — S. Florent erhielt *farbige Bilder* auf jedem beliebigen Chlorsilbergelatine- oder Chlorsilbercollodiumpapiere, indem Er dieselben vorerst so lange dem Lichte aussetzte, bis sie einen metallischen Glanz zeigten. — H. Krone wiederholte die *Versuche* Becquerel's und Poitevin's [2]); Er erhielt mit dem etwas abgeänderten Verfahren des Letzteren die

---

[1]) JB. f. 1891, 2856 f. — [2]) Daselbst, S. 368, 2856.

besten Resultate. — R. Kopp hat das Poitevin'sche *Verfahren* in der Weise modificirt, dafs Er als Sensibilisator eine Lösung von Kaliumdichromat, Kupfersulfat und Mercuronitrat in Wasser, welche vom erzeugten Quecksilberdichromat abfiltrirt wurde, verwendete. — H. W. Vogel hielt einen Vortrag über die *Herstellung von Photochromien auf indirectem Wege* mittelst Ueberdruck verschiedenfarbiger Lichtdrucke *(Naturfarbenlichtdrucke)*. — Eder und Valenta haben Versuche über die verschiedenen Arten von *Magnesiumblitzpulver* angestellt und sind zu folgenden Resultaten gelangt: Die Verbrennungsdauer des reinen, durch die Flamme geblasenen Magnesiumpulvers beträgt im Durchschnitt für 0,1 g $^1/_7$ Sec., für gröfsere Mengen wächst die Geschwindigkeit nicht in demselben Mafse, sondern in weit geringerem, so dafs 1 g Magnesiumpulver etwa $^1/_4$ Sec. benöthigt. Für explosive Mischungen ist die Verbrennungsgeschwindigkeit eine andere als für reines Magnesiumpulver. Mischungen, welche 1 bis 4 g Magnesiumpulver enthalten, ergeben, wenn solche aus Magnesium, Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat bestehen, $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ Sec. mittlere Verbrennungsdauer. Mischungen von Magnesiumpulver mit Kaliumpermanganat (1:1) oder Salpeter (1:1) verbrennen etwas langsamer, geben aber die gleiche Gesammthelligkeit, während Mischungen von Magnesiumpulver mit Chromaten nicht nur langsamer verbrennen, sondern auch eine geringere Gesammthelligkeit geben. — Abney verglich die *Wirkung verschiedener Lichtquellen in photographischer Beziehung* mittelst Platinotyppapier; Er fand, dafs die Helligkeit des elektrischen Lichtes, welche dem Auge einer Normalkerze äquivalent erscheint, photographisch 10 Kerzen, welche eine Minute lang einwirken, gleichkomme. Oxyhydrogengaslicht, welches eine optische Helligkeit von 400 Kerzen besitzt, wirkt photographisch gleich 800 Kerzen. Bei gleicher Helligkeit wirkt das elektrische Licht viermal stärker als Magnesiumlicht. — Nach Eder's Jahrbuch f. 1892 eignen sich die neuen Auer'schen *Glühkörper* sehr gut für photographische Zwecke. — J. Harrison, Henderson, Bolton und Haffel gaben Vorschriften zur Herstellung von *Bromsilbergelatineemulsionen* an. — W. Rebikow verwendete *Agar-Agar*

für Emulsionen. — Gädicke, Wilkinson, v. Hübl und Jonas haben Vorschriften zur Herstellung von *Collodionemulsionen* angegeben. — Bothamley schrieb über *Sulfite und Metadisulfite im Entwickler.* — J. Waterhouse berichtete über einige Modificationen des *Eikonogen-*[1]) *und Hydrochinonentwicklers.* Danach ist der im Handel unter dem Namen *Graphol* vorkommende Entwickler ein Gemenge von Eikonogen, Borax, Milchzucker und Lithiumcarbonat. — F. Cobb empfahl den Zusatz von *Natriumnitrat zum Entwickler.* — Noël verwendete als *Entwickler das Kinocyan* ($C_{25}H_{12}O_{10}$?) in Combination mit Natriumsulfit, Aetznatron und Soda. — M. Andresen berichtete über das *p-Amidophenol als Entwickler*, welches in wässeriger Lösung, gemengt mit Aetzkali und Kaliumsulfit, als *Rodinal* in den Handel gelangt. — Nach Wicker wirkt *Lithiumcarbonat beim Pyrogallolentwickler* als Beschleuniger. — Stebbin stellte eine *Hydrochinonmonosulfosäure* dar und empfahl dieselbe, gemischt mit Natriumcarbonat, als Entwickler. — Newton empfahl zinnsaures Natron als Zusatz zum *Eikonogenentwickler.* — V. Angerer verwendete einen gemischten *Eikonogen-Hydrochinonentwickler.* — Eder und Valenta empfahlen für *p-Monoamidophenol* folgende *Entwickler-Vorschriften*: 4 g p-Amidophenol, 1000 g Wasser, 80 g Natriumsulfit, 40 g Soda; oder 4 g p-Amidophenol, 1000 g Wasser, 120 g Natriumsulfit, 40 g Potasche. — Hauf[2]) brachte zwei *neue Entwickler* in den Handel. Der eine, *Metol* genannt, ist das schwefelsaure Salz des Monomethyl-p-amido-m-kresols, der andere, *Amidol* genannt, ist ein Salz des Diamidophenols. Für beide Entwickler wurden Verwendungsvorschriften gegeben. — Vidal empfahl zur partiellen *Verstärkung von Negativen* diese mit Asphalt abzudecken und dann in eine Lösung von Anilinroth oder Chrysoïdin zu legen; zum Schlusse wird der Asphaltlack mit Benzol entfernt. — Doll benutzte zum gleichen Zwecke eine schwache Carminlösung und entfernte den Farbstoff an den aufzuhellenden Stellen mit Javell'scher Lauge. — R. Bottone empfahl zur Herstellung eines *für Strichnegative* geeigneten

---

[1]) JB. f. 1889, 2877; f. 1890, 2915. — [2]) Monit. scientif. [4] 6b, 814.

Kupferverstärkers eine Mischung gleicher Theile von 4 procentiger Bromkalium- und Kupfervitriollösung. — Als *Abschwächer* benutzte P. Ludewig eine Mischung aus 150 Thln. Wasser, 1 Thl. Kaliumdichromat, 3 Thln. Salzsäure und 5 Thln. Alaun. — Haddon empfahl an Stelle des Blutlaugensalzes als *Abschwächer* ein Gemenge von Ferridcyankalium- und Rhodanammoniumlösung. — Thomas, Perutz, Lumière und Graffe, sowie Jongla brachten *Films (biegsame photographische Platten)* in den Handel. — Stolze schrieb über *Vergröſserungen von kleinen Negativen.* — Hair-Brown empfahl zur *Herstellung brauner Bromsilbergelatinebilder* ein möglichst unempfindliches Bromsilbergelatinepapier zu wählen, lange zu belichten, in einem bestimmten Hydrochinonentwickler hervorzurufen und das mit Wasserstoffsuperoxyd gebleichte Bild in einem aus 240 Thln. Wasser, 1,5 Thln. Eisessig, 4 Thln. Ferricyankalium und 4 Thln. Urannitrat bestehendem Bade zu tonen. — C. J. Scaper gab ein *Verfahren für Bromsilbergelatinepapiere* an, bei welchem als Entwickler 145 ccm der Lösung A, 48 ccm derjenigen von B und ein Tropfen der von C dient. Lösung A besteht aus 4,5 g Eikonogen, 24 g Natriumsulfit und 760 ccm Wasser; Lösung B ferner aus 24 g calcinirter Soda und 240 ccm Wasser; Lösung C ist eine Auflösung von 12 g Bromkalium in 48 ccm Wasser. — W. K. Burton gab neue Vorschriften zur Herstellung von *Emulsionen für stumpfe Auscopirpapiere.* — W. Woodbury schrieb über *Chlorsilbergelatinepapiere (Aristopapiere, Celerotyppapiere).* — Stoudage stellte eine *Emulsion für den Auscopirproceſs* (Diapositive) aus Gelatinelösung, Silbernitrat, Chlorgold und Citronensäure her. Die copirten Bilder werden im Rhodangoldbade vergoldet. — E. Valenta empfahl für stumpfe Drucke in brauner oder schwarzer Farbe Sein *Harzemulsionssalzpapier.* — Legros entwickelte *Aristopapier* mit Gallussäure. — E. Valenta gab für die Entwickelung von schwach ancopirten Bildern auf Aristo-, Celloidin- und anderen ähnlichen Papieren einen *Universalentwickler*, bestehend aus 1000 Thln. Wasser, 10 Thln. Pyrogallol, 100 Thln. Natriumsulfit und 11 Thln. Citronensäure, an. — Eder und Valenta berichteten über die Herstellung

von *Diapositiven mittelst Chlorbromsilbergelatineplatten.* — Godby erzielte mit einem *Pyrogallol-Ammoniakentwickler* schöne Purpurtöne. — Sabachi gab eine *direct copirende Emulsion für Diapositive* an. — A. Pringle sowie P. C. Duchoheris haben Vorschriften zur *Bereitung von Auscopiremulsionen* angegeben. — J. Bourier empfahl als *Tonbad für Aristopapiere* eine Lösung von 1 Thl. Chlorgold, 1 Thl. Benzoësäure und 5 Thln. Natriumcarbonat in 1000 Thln. Wasser. — Fourtier erhielt *sepiabraune Copien auf gesilbertem Salzpapier* durch Behandeln der von Wasser und Sodalösung gewaschenen Bildern mit Palladiumchloridlösung. — Mercier verwendete als Zusatz zum *Tonfixirbad* eine Lösung von 3 Thln. Aetzkali oder von 50 Thln. Kaliumcarbonat auf 10 000 Thle. des Bades. — B. Nare gebrauchte zum *platinartigen Tonen von Silberdrucken* ein Goldtonbad aus 1 Thl. Chlorgold, 45 Thln. Borax und 1000 Thln. Wasser und dann ein Platinbad aus 48 Thln. Chlornatrium, 30 Thln. Citronensäure, 12 Thln. Kaliumplatinchlorür und 2880 Thln. Wasser. — Brunel empfahl ein aus 2 Thln. Natriumplatinchlorür, 2 Thln. Chlornatrium, 1 Thl. saurem weinsauren Natron und 1000 Thln. Wasser bestehendes *Platintonbad.* — Lumière benutzte als *Tonfixirbad* für Sein *„Papier au Citrate d'Argent"* eine Mischung von 500 Thln. heifsem Wasser, 200 Thln. Fixirnatron, 25 Thln. Rhodanammonium, 30 Thln. Alaun und 40 Thln. einer 10procentigen Bleizuckerlösung, welche Mischung filtrirt und für je 100 ccm derselben mit 100 ccm Wasser und 7 ccm einer einprocentigen Chlorgoldlösung versetzt wird. — Unter *Callitypie* wurde ein Copirverfahren durch ein mit Eisenoxydsalzen oder Eisenoxyd- und Silbersalzen präparirtes Rohpapier verstanden. Als Entwickler dienen hierbei ammoniakalische, mit Ammoniumcitrat versetzte Silberlösungen, oder Lösungen von Seignettesalz, Borax, Salzsäure und Kaliumdichromat. — Pizzighelli berichtete über neue Vorschriften für den *directen Platindruck.* — A. Stieglitz hat festgestellt, dafs das *Platinpapier* je nach der Art der Aufbewahrung und Behandlung verschiedene Töne giebt. — Hesekiel stellte *Platinpapier* (Nr. I) dar, welches in Folge des Gehaltes an Palladiumsalz braune Töne gab. — Himly schrieb

über die Herstellung von *Lichtpausen mittelst des Cyanotypverfahrens*. Danach soll ein Zusatz von Oxalsäure das Cyanotyppapier empfindlicher machen. — Ennser gab Vorschriften zur Herstellung von *Lichtpausen mit schwarzen Linien auf weifsem Grunde*. — Himly berichtete analog über *Anilinlichtpausen*. — Nach E. Valenta besteht das auf mit *Jodblei präparirten Papieren* erzeugte Bild aus Jodstärke. — A. M. Villon's *Mercurographie* beruht auf folgenden Principien: 1. das Quecksilber hat die Eigenschaft, alle Metalle und Legirungen mit Ausnahme von Eisen und Platin unter Bildung von Amalgamen anzugreifen; 2. die amalgamirten Stellen haben die Eigenschaft, die Druckerschwärze nicht anzunehmen. — R. Reifser, Raphael, L. Vidal und Stolze schrieben über *Pigmentdruck*. — J. B. Germeul Bonnaud hat ein Verfahren zur *Herstellung farbiger Bilder auf Leinwand*, *Holz u. s. w.* angegeben. — Lüders benutzte zum *Uebertragen von Bildern auf Porcellan* ein mit einer Mischung von Emailfarben und arabischem Gummi präparirtes Papier. — Ueber *Lichtdruck* schrieben, oder veröffentlichten Verfahren: Lawroff, Warnecke, Kuhl u. Comp., Lumière, Beyersdorf und Thévoy. — Ueber *Photozinkographie*, *Umdruckverfahren auf Metall* und *Photolithographie* machten A. und L. Lumière Mittheilungen. — A. Schäffner schrieb eine Broschüre: „*La Photogravure en creux et en relief simplifiée*“. — Ueber *Autotypie* und *Leimtypie* schrieben J. Kloth, Bolton, E. Cotty und C. Kampmann. — H. Sutton besprach ein neues photogalvanisches Druckverfahren, die *Elektrophototypie*. — Verschiedene Verfahren zur Herstellung von *Ton- und Untergrundplatten für die Buchdruckpresse* gaben Mäser, H. Hoffmann, Weber, J. Henschel, Hachette, Fischer u. Krecke *(Tachytypie)*, K. Kampmann und A. Astfalk an.

H. E. Armstrong[1]) schrieb eine Abhandlung über *die chemischen Veränderungen bei den photographischen Operationen*; Er vertrat die Ansicht, dafs bei der Bildung des latenten photographischen Bildes elektrische Vorgänge wirksam sind.

---

[1]) Chem. News 65, 181.

H. Schnaufs[1]) schrieb einen Bericht über *Neuerungen in der Photographie*, welchem Nachstehendes entnommen werden konnte: W. B. Bolton verwendete bei der Herstellung von *Bromsilberemulsionen* zur Emulsionirung neben krystallisirtem Silbernitrat reines kohlensaures Natron; das sich neben Silbercarbonat bildende Natriumnitrat bewirkt die Erzeugung des gewünschten Kornes. A. L. Henderson benutzte zum gleichen Zwecke Kaliumcarbonat und F. Stolze Natriumdicarbonat. — A. L. Henderson erzeugte auch eine sehr feine *Bromsilberemulsion* von 24° W. durch lange fortgesetztes Digeriren. — Nach Abney's Untersuchungen übertrifft das *elektrische Bogenlicht* das *Magnesiumlicht* bezüglich der actinischen Wirkung um das Vierfache. — Nach Eder und Valenta ist überall dort, wo es sich um grofse chemische Leuchtkraft bei möglichst kurzer Verbrennungsdauer handelt, das *explosive Magnesialicht* (Blitzlicht, Mischungen von Magnesium mit Kaliumchlorat oder Salpeter) vorzuziehen. — Gaedicke präparirte ein *raucharmes Magnesiumblitzpulver*, welches sich nach Eder nur durch einen weifsglühenden, flammenden Körper entzündet. — Die chemische Fabrik J. Hauff brachte einen neuen *Entwickler*, das *„Metol“* (Methyl-p-amido-m-kresol), in den Handel. — Andresen's p-Amidophenolentwickler kommt auch in concentrirter Lösung unter Zusatz von Natriumsulfit und Aetzkali als *„Rodinal“* in den Handel. — A. Lainer empfahl einen *Rapid-Hydrochinonentwickler* (mit gelbem Blutlaugensalz und Aetzalkali). — R. Whiting hat ein *Verstärkungsverfahren für Negative* angegeben. Danach legt man das Negativ in eine Silbernitratlösung; nach dem Abtropfen übergiefst man dasselbe mit Eisenoxalatentwickler. Stolze bleichte zum gleichen Zwecke das Negativ zunächst in Kupfervitriollösung und rief das Bild von Neuem mit einem beliebigen Entwickler hervor. — O. Moh fabricirte *„Muskovitplatten“*, bei denen eine papierdicke, glasklare Glimmerfolie als Unterlage für die Bromsilbergelatine-Emulsion dient. — J. Nicol's *„Kallitypie“* besteht in einem Eisencopir-

---

[1]) Chemikerzeit. 1892, 841.

verfahren, bei welchem Papier mit einer Mischung von oxalsaurem Eisenoxyd mit Silbernitrat präparirt, und nach dem Belichten unter einem Negativ in einem Bade von weinsaurem Kali-Natron und Borax entwickelt, sowie in Ammoniaklösung fixirt wird. — E. Valenta hat ein Verfahren zur *Herstellung von Salzpapier* mit Harzemulsion angegeben. — R. E. Liesegang und E. Valenta haben gefunden, daſs ganz *schwach ancopirtes Chlorsilbergelatine- oder Chlorsilbercollodionpapier* durch Behandlung mit alkalischen Entwicklern in Verbindung mit freier Säure vollständig hervorgerufen werden kann. — Pizzighelli hat Sein directes *Platinverfahren* [1]) dadurch verbessert, daſs Er an Stelle des Natriumferrioxalates das lichtempfindlichere Ammoniumferrioxalat, und anstatt Natriumoxalat Kaliumoxalat verwendete. — Stolze hat gefunden, daſs sich vorher mit Kupferbromid gebleichte *Bromsilberbilder* mit äuſserst verdünntem Eikonogen-Entwickler [2]) vom lebhaften Röthelton durch Rothbraun und Schwarzroth in tiefes Violettschwarz überführen lassen. — J. Weir-Brown erhielt schöne, warme, braune Töne mit *Hydrochinon-Entwickelung und* nachfolgender *Urantonung*. — M. Raphael führte für den *Pigmentdruck* Diapositivplatten von Glimmer für Vergröſserungszwecke ein. — Balagny hat das *Lichtdruckverfahren* vereinfacht, indem Er biegsame Folien (plaques souples) verwendete, die in Dichromatlösung sensibilisirt, unter einem Negativ exponirt, dann kurze Zeit auf der Rückseite belichtet, gewaschen und mit fetter Farbe eingewalzt werden. — H. Krone ist es gelungen, das *Spectrum* auch ohne den Quecksilberspiegel [3]) *farbig zu photographiren*, indem Er hierzu die Reflexwirkung der Innenseiten der Glasplatten benutzte. — Ives erhielt auf folgendem Wege *Bilder in natürlichen Farben:* Er verfertigte von dem gleichen Gegenstande und vom gleichen Standpunkte aus drei photographische Aufnahmen auf drei verschieden präparirten Platten, von denen die erste das Bild der Blauempfindung, die zweite der Rothempfindung und die dritte der Grünempfindung der Augen-

---

[1]) JB. f. 1889, 2882. — [2]) Daselbst, S. 2877; f. 1890, 2915. — [3]) JB. f. 1891, 368.

nerven entsprechend zeigt. Von diesen Negativen erzeugte Er Diapositive und projicirte mit Hülfe von Projectionslaternen mit der jedem Bilde entsprechenden Primärfarbe die Bilder auf die gleiche Stelle eines Schirmes. Dieses mit H. W. Vogel's heliochromischem Verfahren [1]) nahezu gleiche Verfahren bildet auch die Grundlage eines neuen *Naturfarbendruckes* von Ulrich und E. Vogel, bei welchem als Druckfarben Farbstoffe benutzt werden, die den zum Farbenempfindlichmachen der Aufnahmeplatten gebrauchten optischen Sensibilisatoren spectroskopisch ähnlich sind (Anilinblau anstatt Cyanin, Methylorange anstatt Bromsilber u. s. w.). — R. Kopp erhielt *Photographien in natürlichen Farben* mittelst Schichten von reinem Silberchlorid, ohne dafs Ihm indefs die Fixirung der Bilder vollständig gelang. — C. Lea hat Untersuchungen über *allotropisches Silber* ausgeführt. Er fand, dafs das goldfarbige allotropische Silber sich anders verhalte als gewöhnliches Metall; dafs es von Salzsäure bis zu einem Drittel in Chlorsilber verwandelt werde, während der Rest in gewöhnliches Silber übergeht. Die gröfsere Activität und das geringere specifische Gewicht der allotropischen Modification scheinen anzuzeigen, dafs das Silber in dieser Form eine einfachere molekulare Constitution besitzt als normales Metall. — A. Richardson hat gefunden, dafs das *geschwärzte Chlorsilber* nach dem Trocknen bei 110° ein Silbersubchlorid sei. — Guntz erhielt reines *Silberchlorid* durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Silbersubfluorid. Dasselbe hatte je nach der eingehaltenen Temperatur eine dunkelrothviolette bis schwarzviolette Farbe und ging bei der Belichtung (ohne Chlorverlust) in die schwarze Modification über. — Nach J. Schnaufs ist das *essigsaure Kupferoxyd ein* gutes *Reagens auf Entwickler*; durch Eikonogen wird es grün, durch Hydrochinon gelb gefärbt, durch Hydroxylamin wird es ganz entfärbt und durch Pyrogallussäure entsteht ein grünschwarzer Niederschlag. — Derselbe hat auch *Verbindungen von Hydrochinon und Eikonogen mit Brom und mit Jod* dargestellt. — E. Vogel gelang es nachzuweisen, dafs das soge-

---

[1]) JB. f. 1885, 350.

nannte *„blauempfindliche“* (aus wässerigen Lösungen gefällte) *Bromsilber* neben der violettempfindlichen (aus alkoholischen Lösungen gefällten) Modification thatsächlich existirt. — V. Schumann ist es gelungen, mit Bromsilbergelatine von ungewöhnlicher Ultraviolettempfindlichkeit *Aufnahmen der brechbarsten Strahlen des Spectrums* zu machen. — H. C. Vogel hat *Messungen der Sternbewegungen* in der Gesichtslinie zur Erde mittelst eines hierfür construirten astrophotographischen Apparates gemacht. — H. C. Russel hat *Aufnahmen der Milchstrafse* angefertigt und M. Wolf entdeckte mit Hülfe der Photographie einen grofsen *Nebel um den Stern Orion.* — Auf der Lick-Sternwarte in Californien wurden die *Himmelskörper* mit Erfolg am hellen Tage *photographirt.* — V. Pollack construirte einen *Phototheodoliten.*

A. L. Henderson[1]) empfahl die Bereitung von *Bromsilbergelatine-Emulsion mit Silbercarbonat.* Zu diesem Zwecke werden drei Lösungen angefertigt: I. 144 ccm Wasser und 12 g Silbernitrat; II. 144 ccm Wasser und 6 bis 9 g Kaliumcarbonat; III. 24 g Gelatine, 9 g Bromkalium und 0,1 g Jodkalium. Man mischt I. und II., löst die Gelatine in ein wenig Wasser, setzt dann erst Bromkalium und hierauf Jodkalium hinzu, mischt die Bromgelatinelösung mit I. und II. und bringt die Emulsion auf 720 ccm mit Wasser. Hierauf wird die letztere mit Wasser gewaschen und durch Waschleder unter Druck filtrirt. Bei Emulsionen für Strichnegative oder Projectionsphotogramme wandelt man Silbernitrat noch besser in Silberacetat oder Silbercitrat um. Noch dichtere Negative werden erhalten, wenn man der Emulsion zu 5 Litern noch 2 g Kaliumnitrat, 1 g Bromkalium nebst 0,5 g Chromalaun hinzusetzt und sie einen Tag bei 27 bis 32° stehen läfst. — In einer zweiten Mittheilung[2]) brachte Derselbe noch eine eingehendere Vorschrift zur Bereitung derartiger Emulsionen; nach derselben mischt Er nun das Silbernitrat anfangs mit der Gelatine und fügt erst dann Bromkalium hinzu. Zum Giefsen der Platten wurden der Emulsion eventuell 5 Vol.-Proc. Alkohol hinzugesetzt.

---

[1]) Chem. Centr. 1892a, 354. — [2]) Daselbst, S. 614.

E. Vogel[1]) hat gefunden, dafs der Unterschied zwischen Gelatinebromsilber und Collodiumbromsilber nicht in der Schichtsubstanz beruhe, sondern dafs es zwei *Bromsilbermodificationen* giebt, eine *blau- und* eine *violettempfindliche*, zwischen denen bestimmte spectrale Unterschiede existiren.

Pricam[2]) hat Sich mit der Frage beschäftigt, *wie lange eine lichtempfindliche Schicht ihre Empfindlichkeit behalten kann.* Er erhielt mit 17 Jahre alten Collodium-Trockenplatten noch die gleichen Resultate wie mit frischen. Hochempfindliche Bromgelatineplatten zeigten jedoch nach einem relativ kurzen Zeitraum schwarze Ränder und Neigung zur Bildung von Schleiern.

R. E. Liesegang[3]) schrieb über *physikalische Entwickelung* (in der Photographie). Er stellte die Ansicht auf, dafs jedes Element im statu nascendi jene Eigenschaften besitzt, welche es haben würde, wenn es bei niedriger Temperatur in gasförmigem Zustande bestehen könnte. Werden bestimmte Metalle in einer Flüssigkeit in diesen Zustand versetzt, so treten gegenüber belichteten Silberhaloïdschichten analoge Vorgänge ein, wie sie bei der Einwirkung von gasförmigem Quecksilber (Daguerreotypie) zu Stande kommen. Dabei mufs vorausgesetzt werden, dafs die zur Bildung, beispielsweise des entwickelnden Silbers, benutzten Substanzen (Entwickler) nicht chemisch auf das unbelichtete Silberhaloïd der Schicht wirken. Durch eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen photographischen Silberschichten und verschiedenen Entwicklern zeigte Er, dafs das Hervorrufen des Bildes nur unter Mitwirkung eines löslichen Metallsalzes (Silbernitrat der lichtempfindlichen Schicht oder dem Entwickler zugesetztes Silbernitrat) geschieht, und dafs sich die ausgeschiedenen Silbermoleküle nur an dem belichteten Silberhaloïd niederschlagen, wodurch das Hervorrufen des Bildes bewerkstelligt wird. Auch nach der Belichtung fixirte Silberhaloïdbilder können nachträglich auf dem angegebenen Wege hervorgerufen werden.

Beckett[4]) empfahl als *Entwickler mit Ammoniumsalzen*

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 16, 281. — [2]) Daselbst. — [3]) Photogr. Archiv 34, 49, 65. — [4]) Monit. scientif. [4] 6a, 35.

zwei Flüssigkeiten: *A* 96 Thle. Pyrogallussäure, 288 Thle. Natriumsulfit, 3,20 Thle. Citronensäure und 1536 Thle. Wasser; *B* eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron und Chlorammonium, in welcher auf 6 Thle. Carbonat 1 Thl. Salmiak genommen wird. Das Bad wird aus 10 Thln. *A*, 60 Thln. *B* und 500 Thln. Wasser bereitet.

M. Balagny [1]) empfahl den Ersatz des kohlensauren Natrons im *Hydrochinonentwickler* durch Aetzkali und gab Vorschriften zur Herstellung resp. Benutzung solcher Entwicklerflüssigkeiten.

Reeb [2]) hat Studien über das *Hydrochinon und das Eikonogen* [3]) *als Entwickler* ausgeführt, sowie als richtige Zusammensetzung dieser Entwickler folgende Mischungsverhältnisse angegeben:

Hydrochinon			0,08
Kali	0,33	Natriumsulfit	0,60
oder Natron	0,2353		
oder Natriumcarbonat	0,8411	Natriumsulfit	0,40
oder Kaliumcarbonat	0,4064		
Wasser			q. s.

und Eikonogen 33 g, Kali 40 g, Natriumsulfit 330 g und Wasser 1 Liter.

M. Andresen [4]) liefs Sich die Anwendung von *p-Monoamidophenol und -kresol, sowie ihrer Substitutionsproducte* (wie Chlor-, Brom-, Jod-, Oxy- und Amido-p-amidophenol und -p-amidokresol), ihre Sulfo- und Carbonsäuren *als photographische Entwickler* patentiren. Diese Substanzen entwickeln das latente Bild klar, schnell und kräftig.

F. C. Beach [5]) hat Versuche mit dem *p-Monoamidophenolentwickler* [6]) mit günstigem Erfolge, selbst ohne Beigabe eines Alkalis, ausgeführt. Er benutzte eine Mischung von 240 ccm Wasser, 24 g Natriumsulfit und 1 g p-Amidophenol für Diapositive, Projectionsphotogramme und für überlichtete Platten. Für kurz

---

[1]) Monit. scientif. [4] 6a, 33. — [2]) Daselbst, S. 34. — [3]) JB. f. 1889, 2877; f. 1890, 2915. — [4]) Ber. (Ausz.) 1892, 305 (D. R.-P. 60174). — [5]) Chem. Centr. 1892a, 462. — [6]) Siehe voranstehenden Auszug.

belichtete Platten verwendete Er eine Mischung von 480 ccm warmen Wassers, 48 g Natriumsulfit (krystallisirtem) und 2 g p-Amidophenol, welcher nur bei allzu langer Dauer des Hervorrufens 20 bis 24 g Kaliumcarbonat zugefügt wurden.

Andra[1]) hob die Vortheile des *p-Monoamidophenolentwicklers*[2]) hervor. Der einzige Nachtheil desselben liegt in der Schwerlöslichkeit des p-Amidophenols in Wasser wie auch Natriumsulfitlösung (bei 12° lösen sich nur 3 bis 4 g in 15procentiger Natriumsulfitlösung).. Dieser Nachtheil kann behoben werden durch Zusatz von Kalilauge oder von Kaliumcarbonatlösung; dabei ist aber zu beachten, dafs die Kraft der Negative abhängig ist von der Menge des zugesetzten Kaliumcarbonats.

A. und L. Lumière[3]) schrieben über die Reductionsmittel der aromatischen Reihe, welche befähigt sind, als *photographische Entwickler* zu dienen. Soll eine aromatische Substanz als Entwickler dienen können, so mufs sie in dem gleichen Benzolkern mindestens zwei Hydroxyl- oder zwei Amidogruppen resp. eine Hydroxyl- und eine Amidogruppe besitzen. Die Stellung dieser Gruppen im Kerne scheint auch nicht ohne Einflufs zu sein. Das Entwickelungsvermögen kann bei Körpern mit einer gröfseren Anzahl Hydroxyl- oder Amidogruppen erhalten bleiben. Enthält die Substanz mehrere Kerne, so müssen, damit das Vorstehende Geltung hat, die Hydroxyl- oder Amidogruppen in dem gleichen Kerne stehen. Das Entwickelungsvermögen wird nur dann ganz aufgehoben, wenn in beiden Hydroxyl- oder Amidogruppen Substituenten eingetreten sind. Substitutionen an Kohlenstoffatomen scheinen die Fähigkeit zu entwickeln nicht zu beeinflussen. Nur die Substitution mit sauren Gruppen vermindert diese Fähigkeit insofern, als die Gegenwart stärkerer Basen (als Carbonate) nothwendig erscheint. *Aethylendiamin* und *Guanidin* sind keine Entwickler; im *Phenylhydrazin* ist nur die Hydrazingruppe wirksam. Jede als Entwickler anzuwendende Substanz mufs in Wasser löslich sein, die Lösung ferner nahezu ungefärbt, die Oxydations-

---

[1]) Chem. Centr. 1892 b, 142. — [2]) Siehe voranstehende Auszüge. — [3]) Chem. News 65, 304; Monit. scientif. [4] 6 a, 30.

producte der Substanz müssen nur schwach gefärbt sein, dürfen aber Gelatine nicht anfärben. Das *p-Monoamidophenol* besitzt gegenüber dem Hydrochinon und Eikonogen [1]) den Vortheil, die Gelatine nicht anzufärben. Im photographischen Werthe steht es zwischen den beiden genannten Entwicklern. Die beste Mischung besteht aus 500 Thln. Wasser, 40 Thln. Kaliumcarbonat, 100 Thln. Natriumsulfit und 8 Thln. p-Amidophenol.

Die Arbeit von Waterhouse [2]) über die *Umkehrung des photographischen Bildes mittelst Sulfocarbamiden* wurde auch an anderer Stelle [3]) mitgetheilt.

A. Stieglitz [4]) berichtete über das *Urantonverfahren für Diapositive*, sowie über das Tonen der Diapositive überhaupt. Danach belichtet man reichlich, bis die höchsten Lichter leicht bedeckt erscheinen, fixirt wie üblich und wäscht sorgfältig aus. Folgende Vorrathslösungen sind dann erforderlich: I. 1 Urannitrat in 100 Wasser; II. 1 Ferricyankalium in 100 Wasser; III. 1 Eisenchlorid in 100 Wasser. Für chokoladebraune Töne verwendet man 10 Thle. von I. mit 1 Thl. von II.; für braune ferner 5 Thle. von I. mit 1 Thl. von II.; für rothbraune sodann gleiche Theile von I. und II.; für rothe 1 Thl. von I. und 2 Thle. von II.; für grünblaue zunächst gleiche Theile von I. und III., wonach das Bild in ein Bad von 1 Thl. III. mit 5 Thln. Wasser gelangt; endlich für blaue Töne benutzt man die Lösung III. Projectionsphotogramme können leicht folgendermafsen braun oder roth getont werden: Das ausgewaschene, fixirte Bild wird in concentrirte Quecksilberchloridlösung bis zum völligen Durchbleichen eingelegt, 10 Minuten lang in fliefsendem Wasser ausgewaschen und hierauf für bräunliche Töne mit concentrirter Natriumsulfitlösung, für röthliche mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung behandelt. Im Allgemeinen ist es zweckmäfsig, Projectionsphotogramme nicht zu tonen, sondern den braunen Ton direct während der Entwickelung hervorzurufen, ein nach folgender Vorschrift gelingender Procefs: Eine Lösung von 1 g Hydrochinon,

---

[1]) JB. f. 1889, 2877; f. 1890, 2916. — [2]) JB. f. 1890, 2913. — [3]) Monit. scientif. [4] 6a, 36. — [4]) Chem. Centr. 1892a, 615.

4 g Natriumsulfit, 3 g Kaliumcarbonat in 85 g Wasser wird bereitet und 1 Thl. dieser Lösung mit 4 Thln. Wasser verdünnt; in diesen Entwickler wird die Platte gebracht, nachdem sie zuvor vier Mal so lange belichtet wurde, als man mit dem normalen Entwickler zu einem schwarzen Ton braucht.

G. Lippmann[1]) hat Seine Versuche über die *Photographie in natürlichen Farben fortgesetzt*[2]) und nunmehr einige sehr entsprechende Bilder der französischen Akademie vorgelegt. Dieselben wurden erhalten auf mit *Azalin* und *Cyanin* sensibilisirten Bromsilber-Albuminplatten bei einer Expositionszeit von 5 bis 30 Secunden.

Demselben[3]) ist es nunmehr gelungen, *farbige Photographien des Spectrums auf Chromgelatine oder Chromalbumin* zu erzeugen[4]). Die mit Dichromat empfindlich gemachten Gelatine- oder Albuminplatten werden zu diesem Zwecke in der Dunkelkammer, anliegend an einem Quecksilberspiegel, exponirt und die Bilder sodann in Wasser hervorgerufen, sowie fixirt. Die Chromalbuminbilder zeigen dann im feuchten Zustande kräftig die Farben; trocknet man die Bilder, so verschwinden dieselben, um beim Befeuchten sofort wieder zu erscheinen. Die Gelatinebilder zeigen die Farben nur bei einem gewissen Feuchtigkeitsgrade, etwa wenn man dieselben anhaucht. Die Erklärung dieser Thatsachen ist diejenige der farbigen Silberphotographien.

G. Mesin[5]) stellte Betrachtungen an zur Erklärung der *Photographie der Farben*[6]).

J. North[7]) liefs Sich die *Herstellung von Photographien mittelst Guajaretinsäure* als lichtempfindliche Substanz patentiren. Zur *Darstellung der Guajaretinsäure* wird Guajakharz (2 Thle.) in Alkohol (10 Thln.) gelöst, die Lösung filtrirt und bis zu einer dünnen Syrupconsistenz concentrirt. Alsdann ist die Lösung mit einer heifsgesättigten von 1 Thl. Kalihydrat zu mischen,

---

1) Compt. rend. 114, 961. — 2) JB. f. 1891, 2856 f. — 3) Compt. rend. 115, 575. — 4) Vgl. JB. f. 1891, 368. — 5) Ann. chim. phys. [6] 27, 369. — 6) Vgl. Lippmann, JB. f. 1891, 2856 f. und voranstehende Auszüge. — 7) Ber. (Ausz.) 1892, 898 (D. R.-P. 62662).

worauf dieselbe nach 24 stündigem Stehen eine Masse bildet, die durch ein Filtrirtuch geprefst wird. Der Rückstand mufs gewaschen, zunächst mit Alkohol, darauf mit Wasser, sowie schliefslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Zur Herstellung eines photographischen Bildes auf einer harten Oberfläche (Metall, Porcellan, Glas) werden zunächst 100 Thle. krystallisirter Guajaretinsäure oder 120 Thle. trockenen, amorphen, guajaretinsauren Silbers (oder die entsprechenden Mengen des Zink-, Blei- oder Magnesiumsalzes) in 500 Thln. Benzol gelöst und der Lösung 3 bis 4 Proc. eines oder mehrerer Anilinfarbstoffe als Sensibilisatoren hinzugefügt. Sodann wird eine Gummilösung aus 7,5 Thln. Kautschuk und 500 Thln. Benzol bereitet. Beide Lösungen werden hierauf vermischt und die Platten damit überzogen. Dem Lichte ausgesetzt, werden die belichteten Stellen gehärtet, sowie in einer Mischung von 1 Thl. Benzol und 5 Thln. Terpentingeist unlöslich.

C. Fleck[1]) hat ein neues *photolithographisches Verfahren* angegeben. Hierzu genügt die Anfertigung einer Copie, welche sich, gummirt, monatelang aufheben läfst und auch dann noch einen Umdruck erzeugt. Nach dem Copiren auf dem nicht zu alten Papiere legt man die Copie in ein Chloroformbad, darauf auf eine reine Glasplatte und übergiefst sie mit lichtempfindlicher Asphalt- oder besser mit Chloroguttlösung. Nach dem Trocknen bringt man sie in heifses Wasser, läfst sie darin zehn Minuten lang liegen und entwickelt die Copie auf der Glastafel durch kreisförmiges Reiben mit einem Baumwollbäuschchen; darauf spült man mit kaltem Wasser ab, legt die Copie fünf Minuten lang in Chromalaunlösung (1 : 100), wäscht wiederum und gummirt das Bild. Vor dem Gebrauche löst man den Gummi mit möglichst wenig Wasser ab. Die Copie wird nunmehr mit Illustrationsfarbe eingewalzt und zum Umdruck verwendet. Anstatt der Illustrationsfarbe bereitete Er eine Farbe aus 100 g Umdruckfarbe, 50 g syrischem Asphalt, 50 g venetianischem und goldgelbem Terpentin, welche Materialien in 200 g französischem

[1]) Chem. Centr. 1892 a, 354.

Terpentinöl gekocht und schliefslich mit 100 Benzol vermischt werden.

H. W. Vogel[1]) hielt einen Vortrag über die *neue Methode der vervielfältigenden Photographie in Naturfarben (Dreifarbendruck)*, in welchem Er eine Entwickelungsgeschichte dieses Reproductionsverfahrens mittheilte.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 46, 521.

Autorenregister.

Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	„	Analyse.	Prüf.	„	Prüfung.
Anw.	„	Anwendung.	Pseudom.	„	Pseudomorphose.
Atomw.	„	Atomwärme.	Scheid.	„	Scheidung.
Best.	„	Bestimmung.	Schmelzp.	„	Schmelzpunkt.
Bestandth.	„	Bestandtheil.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Bild.	„	Bildung.	Spannkr.	„	Spannkraft.
chem.	„	chemisch.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Const.	„	Constitution.	sp. V.	„	specifisches Volum.
Dampfd.	„	Dampfdichte.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Darst.	„	Darstellung.	therm.	„	thermisch.
Eig.	„	Eigenschaften.	Umwandl.	„	Umwandlung.
Einw.	„	Einwirkung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Erf.	„	Erfindung.	Unters.	„	Untersuchung.
Erk.	„	Erkennung.	Verb.	„	Verbindung.
Erstp.	„	Erstarrungspunkt.	Verh.	„	Verhalten.
Gewg.	„	Gewinnung.	volumetr.	„	volumetrisch.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Wirk.	„	Wirkung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.	Zus.	„	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Bei den Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amidosubstitutionsproducten siehe auch Mono- oder Di- oder Tri- u. s. w. -chlor-, -brom- u. s. w. substitutionsproducte. Statt Orthochlor-, Metachlor-, Parachlor- u. s. w. derivate siehe Mono-, Di- u. s. w. derivate (Ortho-, Meta- und Paraderivate sind durch die kleinen vorgesetzten resp. Buchstaben (o-), (m-), (p-) angedeutet). In der Reihenfolge der Substitutionsproducte ist chlor- vor brom-, brom- vor jod-, jod- vor nitro-, nitro- vor amido- gestellt, so dafs z. B. zu suchen ist: Dinitrochlorbenzol bei Monochlordinitrobenzol; Nitrometabromnitrobenzol bei Monobromdinitrobenzol u. s. w.

Für die *Schreibweise complicirter Formeln*, namentlich für *aromatische Verbindungen*, ist als Richtschnur in Erwägung genommen, dafs graphische Formeln namentlich aus praktischen Rücksichten allgemein zu vermeiden sind. Die sogenannten „Stellungen der Gruppen am Benzolkern“ sind daher mittelst Ziffern in kleinen eckigen Klammern ([2] für die Ortho-, [3] für die Meta- und [4] für die Parastellung in Bezug auf [1]) angebracht und die Bindungsstriche thunlichst derart, dafs die ganze Formel linear bleibt; z. B. in der Formel für *p-Azosulfoxylbenzolphloroglucin:* $C_6H_6(SO_3H)[4]{-}N[1]{=}N{-}C_6H_2(OH)_3$, beziehungsweise für *Diamidotriphenylmethan:* $C_6H_5{-}C{\equiv}[(C_6H_4NH_2)_2H]$.



